Chemie.

Beitrag zur Kenntnis der Umsetzungsprodukte des Diphenyl-biphenylen-cyclopentadienons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität zu Bonn.

Von

August Schaefer

aus Mühlheim/Main.

Bonn 1936.

Druck: L. Neuendorff, Bonn, Kaiserstr. 42

Berichterſtatter:
Profeſſor Dr. W. Dilthey.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet!

Vorliegende Arbeit wurde im Chemiſchen Inſtitut der Univerſität Bonn auf Anregung von Herrn Profeſſor Dr. W. Dilthey ausgeführt.

Es ſei mir geſtattet, an dieſer Stelle meinem hochverehrten Lehrer für das mir erwieſene Wohlwollen und die wertvolle Unterſtützung bei der Ausführung dieſer Arbeit meinen ergebenſten Dank auszuſprechen.

INHALTS-VERZEICHNIS.

Theoretiſcher Teil.

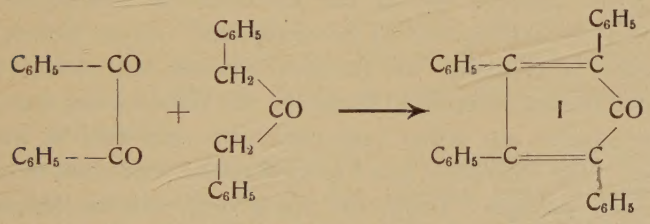
Seite

Phencyclon und Tetracyclon 7
Maleïnſäureanhydrid-Addukte des Phencyclons 11
Hochphenylierte Benzolderivate 21
Reaktionsprodukte des Phencyclons mit einigen Aminen . . . 26
Reaktionsprodukte des Phencyclons mit einigen Nitrilen und Cyaniden 28

Experimenteller Teil.

Endocarbonyl-3,6-diphenyl-4,5-(0,0'-biphenylen)-dihydrophtalſäureanhydrid und Derivate 29
3,6-Diphenyl-4,5-(0,0'-biphenylen)-dihydrophtalſäureanhydrid . . 39
3,6-Diphenyl-4,5-(0,0'-biphenylen)-phtalſäureanhydrid 41
1,4-Diphenyl-5,6-(0,0'-biphenylen)-benzol 54
1,2,4-Triphenyl-5,6-(0,0'-biphenylen)-benzol 55
1,2,3,4-Tetraphenyl 5,6-(0,0'-biphenylen)-benzol 57
Pentaphenyl-pyrrol aus Tetracyclon und Nitrobenzol 60
2,3,6-Triphenyl-4,5-(0,0'-biphenylen)-benzoëſäure 63
Endocarbonyl-2,3,6-Triphenyl-4,5-(0,0'-biphenylen)-benzoëſäure . 65
Phencyclon und Anilin 66
Phencyclon und Monomethylanilin 67
Phencyclon und Dimethylanilin 68
Phencyclon und Chloranilin 69
1,2,5-Triphenyl-3,4-(0,0'-biphenylen)-pyrrol aus Phencyclon und Nitrobenzol 71
2-Benzoyl-3,6-diphenyl-4,5-(0,0'-biphenylen)-pyridin 73

Im Jahre 1930 gelang es W. Dilthey und F. Quint [1]) zu zeigen, daß das von K. Ziegler und B. Schnell [2]) und Löwenbein und Ulich [3]) fast gleichzeitig erhaltene rote Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon) (I) leicht und in guter Ausbeute durch Kondensation von Benzil mit Dibenzylketon mittels alkohol. Alkali dargestellt werden kann:

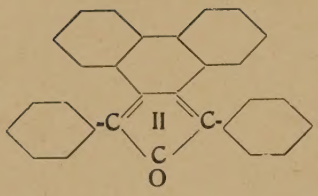


Tetracyclon (rot)

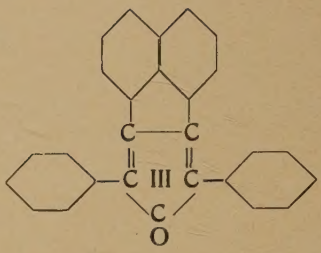
Später zeigten dann W. Dilthhey, J. ter Horst und W. Schommer, [4]) daß diese Reaktion auch auf o-Chinone übertragbar war, indem u. a. Phenanthrenchinon und Acenaphtenchinon sich ebenfalls leicht mit Dibenzylketon zu tieffarbigen Cyclopentadienonen kondensieren ließen. Mit Phenanthrenchinon entstand so das 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentadienon kurz Phencyclon (II) und mit Acenaphtenchinon das Acenaphtylen-diphenyl-cyclopentadienon, Acecyclon (III)

---

[1]) J. p. Ch. *128*, 139—149 (1930).
[2]) Ann. *445*, 266 (1925).
[3]) Ber. *58*, 2662—2667 (1925).
[4]) J. p. Ch. *143*, 189 (1935).



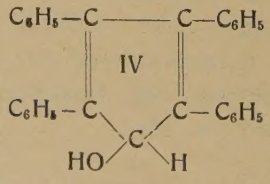
Phencyclon (grün)



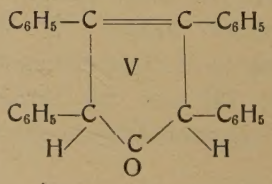
Acecyclon (blau)

Dieſe drei tieffarbigen Ketone, die als hauptſächliche Vertreter anzuſehen ſind, ſcheinen in Bildungsweiſe und Haupteigenſchaften, z. B. in der Farbe, weitgehend als Analoge, zeigen jedoch in ihrem speziellen Verhalten manche Unterschiede, die von Intereſſe ſind, feſtgehalten zu werden.

Meine Aufgabe war es, das Verhalten von Phencyclon (II) mit dem des Tetracyclons (I) zu vergleichen. Beide Ketone ſind gegenüber Oxydations- wie Reduktionsmitteln recht empfindlich. Was die Oxydation betrifft, ſo bieten ſich der Unterſuchung erhebliche Schwierigkeiten, die bisher noch nicht haben überwunden werden können. Die Reduktion von I ist Gegenſtand eingehender Unterſuchungen geweſen. Dabei hat ſich gezeigt, daß die Reduktion zwar an der Carbonylgruppe einſetzen kann, wobei ein kirſchrote Halochromie gebendes Carbinol (IV) entſteht, daß aber dieſes Reduktionsprodukt inſtabil ist und leicht in einen Dihydrokörper (V) übergeht, der auch durch direkte Kondenſation von Dibenzylketon mit Benzoin erhalten wird.



(Smp. 140°)

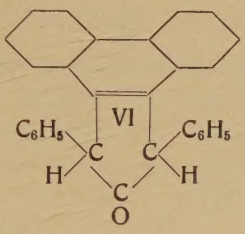


(Smp. 162—163°)

Es ist dies ein ſehr ſtabiles Reduktionsprodukt des Tetracyclons, welches bei zahlreichen Umſetzungsverſuchen dieſes Ke-

tons mit waſſerſtoffhaltigen Reaktionspartnern oft in ſehr unerwünſchter Weiſe und Menge entſteht.

Dieſelbe Stellung, die dieſer Dihydrokörper V zum roten Keton (I) einnimmt, hat der Dihydrokörper VI zum grünen Keton (II).



Auch er tritt bei jeder Art von Reduktionsverſuch auf, die man am Phencyclon oder ſeinem Hydrat (VII) vornimmt.

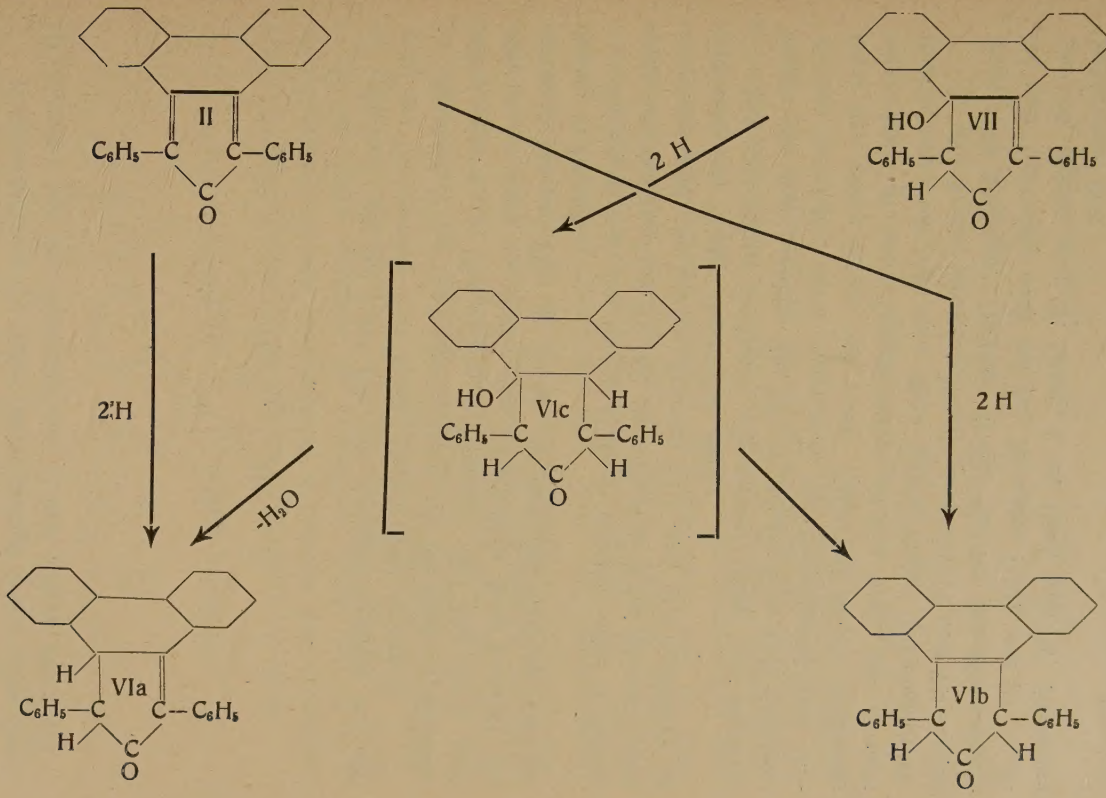
Für dieſes Dihydrophencyclon, das ſich durch oxydierende Mittel wieder in Phencyclon verwandeln läßt und ſomit auch hier in Anologie zur Reihe des Tetracyclons ſteht, kommen die Formeln VIa und VIb, die beide ein farbloſes Produkt erwarten laſſen, in Betracht.

Reduziert man das Hydrat (VII), ſo können, unter Annahme eines Zwiſchenprodukts VIc, für das allerdings keine Anhaltspunkte vorliegen, auch die beiden Formen VIa und VIb reſultieren, je nachdem, wie Waſſer abgeſpalten wird.

Bei zahlreichen Verſuchen mit andern Zielen muß ebenfalls immer mit dem Anfallen des Dihydrophencyclons (VI) gerechnet werden, beſonders dann, wenn man zur Erzwingung eines Umſatzes das grüne Keton mit einem waſſerſtoffhaltigen Reaktionsteilnehmer auf hohe Temperaturen erhitzen muß. Als einziges Reaktionsprodukt faßt man dann häufig dieſen Dihydrokörper.

In den beiden farbloſen Dihydroderivaten (V und VI) herrſcht ſomit volle Analogie. Dasſelbe iſt der Fall bei den Bromaddukten und beſonders auch bei den Hydraten (VII), wie ſie in der zitierten Arbeit von W. Diltey, J. ter Horſt und W. Schommer beſchrieben ſind.

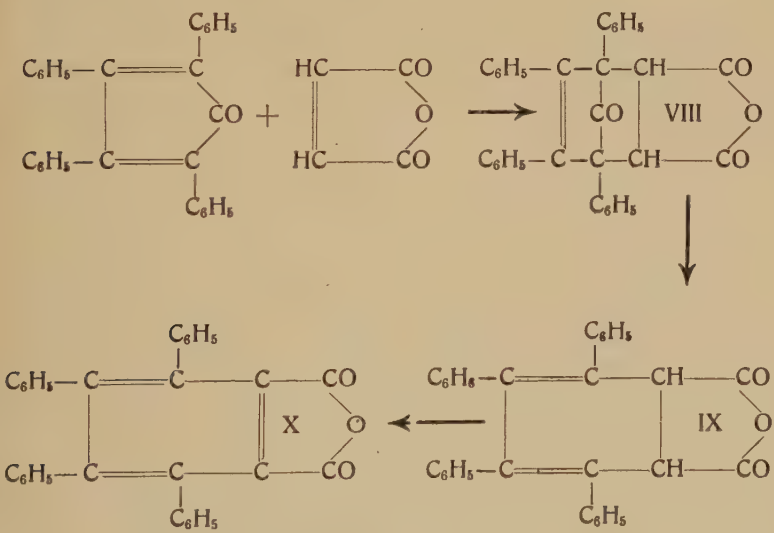
Die Frage nach der Haftſtelle der beiden H-Atome im Dihydrokörper konnte zunächſt nicht beantwortet werden, bis es gelang


II
C_6H_5—C
C—C_6H_5
C
O
2 H
HO
VII
C_6H_5—C
C – C_6H_5
H
C
O
2 H
HO
VIc
H
C_6H_5—C
C—C_6H_5
H
C
H
O
2 H
$-H_2O$
H
VIa
C_6H_5—C
C—C_6H_5
H
C
O
VIb
C_6H_5—C
C—C_6H_5
H
C
H
O

zu zeigen, daß die Cyclopentadienone der Diels-Alderſchen Dienſyntheſe in 2,5-Stellung zugänglich ſind, ſo daß man auch für die Dihydroverbindungen der Ketone dieſe, alſo Formel VIb, als die wahrſcheinlichere annehmen darf.

Maleïnſäure-Addukte.

Mit vergleichsweiſe großer Leichtigkeit geht, wie W. Dilthey, W. Schommer und O. Trösken [1]) gezeigt haben, Tetracyclon mit Maleinſäureanhydrid eine Diels-Alder'ſche Diensyntheſe ein unter Bildung von Endocarbonyl-tetraphenyl-dihydrophtalſäure-anhydrid (VIII):

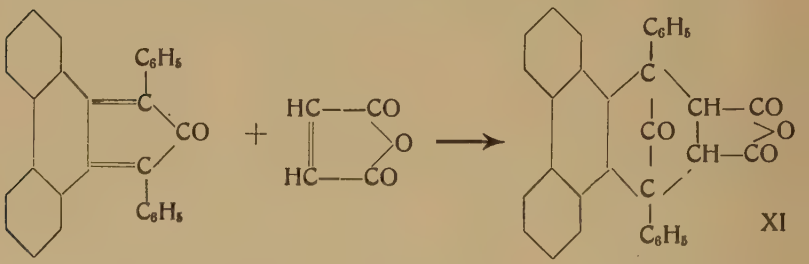


welches ſtufenweiſe zunächſt durch CO-Entbindung bei 130—140° in ſiedendem Chlorbenzol in Tetraphenyl-dihydrophtalſäure-anhydrid (IX) und dann bei höherer Temperatur durch Dehydrierung, am beſten durch dehydrierende Mittel, in Tetraphenyl-phtalſäure-anhydrid (X), Tetralid, übergeführt werden kann.

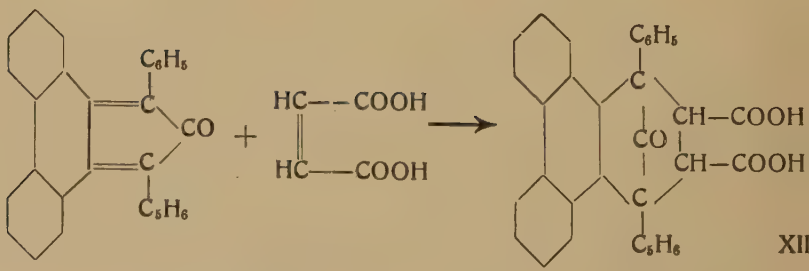
---

[1]) Ber. *66*, 1627.

Ganz dieſelbe Reaktion geht auch Phencyclon ein. Es entſteht zuerſt das Endocarbonyl 4,5-(o,o'-biphenylen) 3,6-diphenyl-1,2-dihydrophtalſäureanhydrid (XI), und zwar am beſten bei der Temperatur des ſiedenden Chlorbenzols (132°), wobei aber zu bemerken iſt, daß dieſe Addition ohne Löſungsmittel bereits bei 100° oder ſogar in ſiedendem Benzol leicht vorgenommen werden kann; in dieſen Fällen iſt natürlich längeres Erhitzen notwendig.



XI



XII

Das Anhydrid XI kann mit 50%igem alkohol. Alkali zum Alkalisalz der Endocarbonyl - diphenyl - biphenylen - phtalſäure (XII) verſeift werden, eine Säure, die auch durch Erhitzen von Phencyclon mit Maleinſäure in Chlorbenzol zu erhalten iſt. Es iſt klar, daß die ſo erhaltene Säure vom Fp. 277— 278° die cis-

Form darſtellen muß, während durch Addition von Fumarſäure die trans-Form zu erwarten wäre:

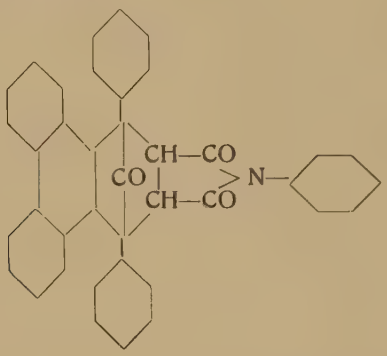
Allein es zeigte ſich, daß Fumarſäure ſich weſentlich ſchwerer addiert, und beim Verſuch, die Reaktion zu erzwingen, ſchließlich das bei 287° ſchmelzende Anhydrid, alſo der Maleinſäureabkömmling, entſteht. Es iſt zu vermuten, daß bei länger anhaltendem Erhitzen in Chlorbenzol die Überführung von Fumarſäure in Maleinſäureanhydrid erfolgt, und daß dieſes dann die Dienſyntheſe eingeht. Ebenſo liegt der Fall bei Maleinſäure. Erhitzt man nämlich Phencyclon zu lange mit Maleinſäure in Chlorbenzol, ſo erhält man ebenfalls das bei 287° ſchmelzende Anhydrid.

Bei der Verſeifung des Anhydrids (XI) mit alkoholiſchem Alkali wird neben dem Hauptprodukt von Smp. 276 - 277° in ganz geringer Menge eine zweite Säure erhalten, die den viel tieferen Fp. 215° aufweiſt. Es wurde anfangs daran gedacht, dieſe würde die mögliche trans-Form vorſtellen, und es iſt auch durchaus nicht von der Hand zu weiſen, daß dies ſo iſt. Die Säure F. 215° hat aber eine Molekel H_2O mehr als die Säure F. 276°, entſpricht alſo der Formel $C_{33}H_{24}O_6$ anſtatt $C_{33}H_{22}O_5$. Dieſe H_2O-Molekel hat der Säure nicht genommen werden können, wie auch die Rückverwandlung in das Anhydrid nicht möglich war. Sonderbarerweiſe läßt ſich die tiefer ſchmelzende Säure auch nicht in die vom Fp. 276° umwandeln, während letztere durch Löſen in wäſſerigem Alkali und Ausfällen mit HCl glatt in die Säure 215° übergeführt werden kann.

Als Beweis für die Exiſtenz beider Säuren, beſonders aber der vom Fp. 215°, kann außerdem noch die Tatſache dienen, daß durch Verſeifung des Anhydrids mit wäſſerigem Alkali

nur letztere erhalten wird. — Eine Formel für die Säure vom Fp. 215° aufzustellen ist noch nicht möglich. —

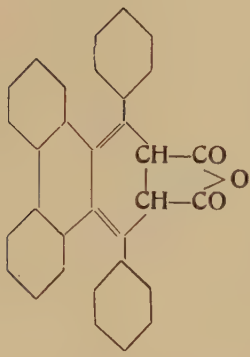
Im übrigen erweisen sich die Endocarbonylverbindungen als recht beständig. Man kann sie z. B. durch Erhitzen mit Anilin in das Aniliol (XIII)



XIII

überführen, also ohne daß eine CO-Entbindung eintritt. Entsprechende Umsetzungen gelangen mit p-Toludin, p-Aminodiphenyl und p-Aminodimethylanilin, während mit p-Nitranilin, Benzidin und anderen keine reinen Produkte erhalten werden konnten. Es handelte sich dabei um Reaktionspartner, die entweder einen relativ hohen Smp. besitzen, oder solche, deren Aminowasserstoffe weniger beweglich erscheinen. In diesen Fällen trat dann zumindest eine nachweisbare CO-Abspaltung ein, außerdem mußte verschiedentlich auf weitere Veränderungen, wie z. B. Dehydrierung geschlossen werden.

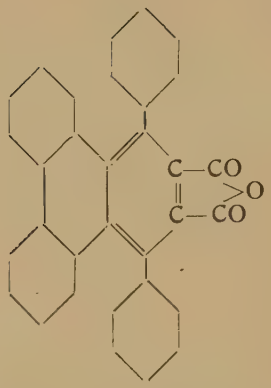
Dieselben Schwierigkeiten treten auf bei der Darstellung des 3,6-Diphenyl-4, 5-(o, o'-biphenylen)-1,2-dihydrophtalsäureanhydrids (XIV):



XIV

In der Reihe des Tetracyclons findet, ausgehend von der Endocarbonylverbindung VIII, durch Erhitzen in Chlorbenzol die CO-Abspaltung zu IX ohne weiteres statt. Bei dem vom Phencyclon sich ableitenden Anhydrid XI stößt man dabei auf die schon erwähnten unerwünschten Veränderungen, da es hierbei nämlich zur Entfernung des CO einer erhöhten Temperatur von mindestens 210—220° bedarf, bei welcher auch schon die Wasserstoffabspaltung beginnt.

Aus diesem Grunde gelingt es nur schwer, die Dihydroverbindung in reinem Zustand zu fassen. Ich konnte zwar dieses Anhydrid durch 30-stündiges Erhitzen des Endocarbonylproduktes XI in siedendem Naphtalin erhalten, doch läßt die Analyse, soweit eine solche in diesem Falle überhaupt eine Entscheidung bringen kann, zu wünschen übrig; außerdem ist der Smp. 298—300° nicht besonders scharf. Tiefer siedende Lösungsmittel bewirken keine Veränderung der Endocarbonylverbindung, während mit Nitrobenzol gleichzeitig Dehydrierung zum 3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-phtalsäureanhydrid (XV) eintrat.



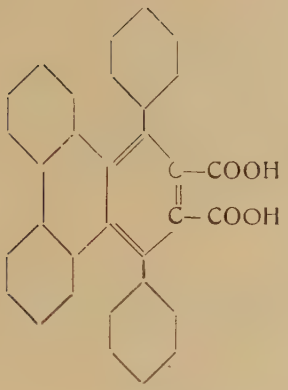
XV

Bei der Darſtellung dieſes Anhydrids auf dem beſchriebenen Wege muß zwar das Auftreten des Dihydroanhydrids (XIV) als Zwiſchenprodukt angenommen werden, aber es ließ ſich trotz mehrerer Proben, die alle 2 Stunden entnommen wurden, nicht identifizieren.

Die Schmelze des Endocarbonylprodukts (XI) liefert ebenfalls kein mikroskopiſch reines Produkt. Das Schmelzgut gibt zwar, wenn es nach Zuſatz von Schwefel oder Selen weitererhitzt wird, H_2S ab, ein Zeichen, daß der Dihydrokörper (XIV) vorhanden iſt, aber es iſt jedenfalls auch ſchon das dehydrierte Produkt (XV) zugegen, wie an den verſchiedenen Kriſtallformen erkannt werden kann.

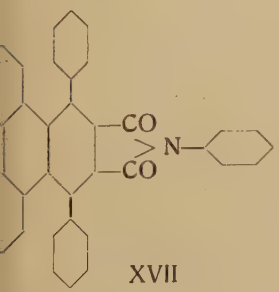
Das Diphenyl-biphenylen-dihydrophtalſäure-anhydrid (XIV) konnten wir wegen der geringen Menge und dem zweifelhaften Reinheitsgrad nicht weiter unterſuchen.

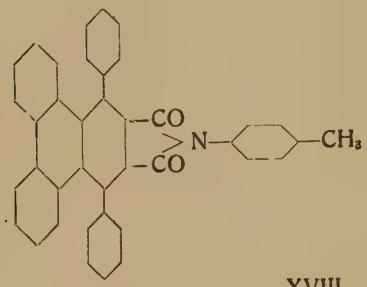
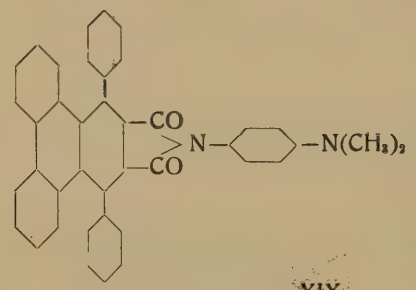
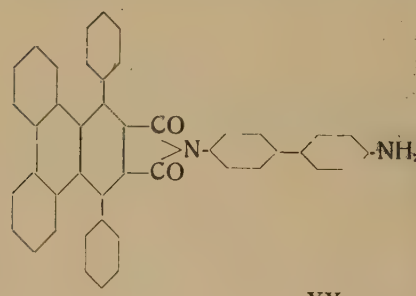
Das Diphenyl - biphenylen - phtalſäureanhydrid (XV) oder Phenphtalid läßt ſich mit alkohol. Alkali zu der entſprechenden Dicarbonſäure (XVI) verſeifen.

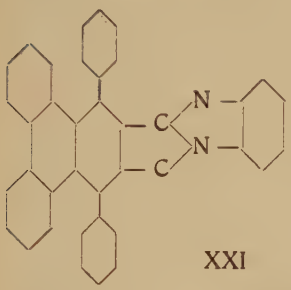
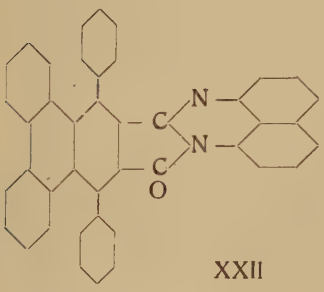


Außerdem ſetzt es ſich leicht um mit Anilin, p-Toluidin, p-Aminodimethylanilin, Benzidin, o-Phenylendiamin und 1,8-Naphtylendiamin. Die erhaltenen Produkte zeigen mehr oder weniger ſtarke Färbung und verdienen deshalb einiges Intereſſe.

In der folgenden Tabelle ſind ſie nach der Intenſität der Farbe geordnet. Der eigentliche Grundkörper, das Diphenylbiphenylenphtalimid konnte leider nicht rein erhalten werden; das Rohprodukt, das zwiſchen 335 und 340° ſchmilzt, zeigt orangerote Halochromie.

	Fp.	Eigenfarbe	Löſungsfarbe in Benzol	Farbe in conc. H_2SO_4
 XVII	358°	ſchwachgelb	ſchwachgelb	ſchwach gelb, bei ſtarker Erwärmung orangegelb

	Fp.	Eigenfarbe	Löſungsfarbe in Benzol	Farbe in conc. H_2SO
 XVIII	341°	ſchwachgelb	ſchwachgelb	orange-rot
 XIX	338°	orange	orange	rot
 XX	361°	gelbgrün	gelb	ſchwach orange

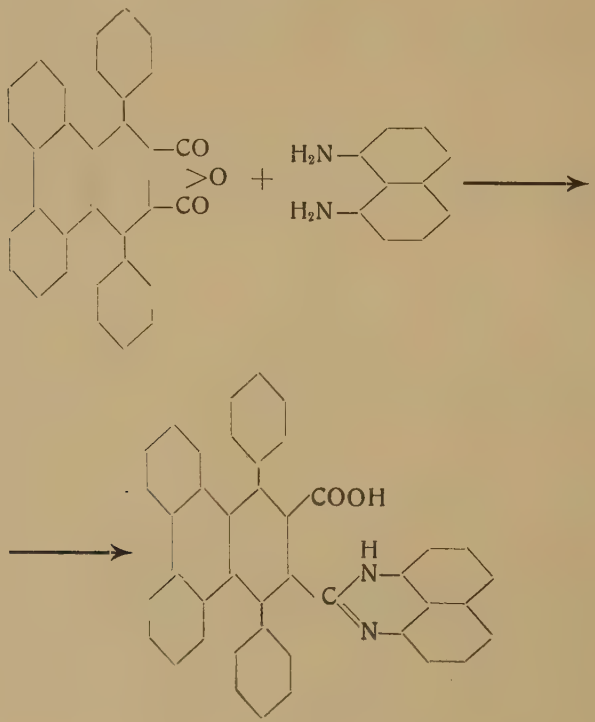
	Fp.	Eigenfarbe	Lösungsfarbe in Benzol	Farbe in conc. H_2SO_4
 XXI	312°	leuchtend gelb	gelb	leuchtend rot
 XXII	319°	rot	rot	tiefrot

Der Schmelzpunktabfall Anilid-Toluidid tritt auch in der Reihe der Endocarbonylverbindungen (XI) auf.

Besonderes Interesse verdient das tiefrote Diphenyl-biphenylen-phtaloperinon (XXII), das durch Kondensation des Anhydrids (XV) mit 1,8-Naphtylendiamin erhalten wurde und sich durch Farbe und Echtheit auszeichnet. Nachdem wir es zunächst durch Zusammenschmelzen dargestellt hatten, wurde die Darstellung später nach dem Verfahren von F. Sachs [1]) in der Phtalsäure-Reihe abgeändert. Durch Kondensation in Toluol erhält man ein hellerfarbiges Produkt, das keinen eigenen

[1]) Ann. *365*, 53 ff. (1909).

Schmelzpunkt beſitzt, ſondern beim Erhitzen eine tiefere Farbe annimmt und bei 319°, alſo der Schmelztemperatur des Perinons, ſchmilzt. Es handelt ſich dabei um die 3,6-Diphenyl-4,5-biphenylen-perimidyl-2-o-benzoëſäure (XXIII), die durch einen zweiten Ringſchluß, indem die Carboxylgruppe mit dem Imidwaſſerſtoff unter Bildung eines 5-Rings Waſſer abſpaltet, das Perinon (XXII) bildet:

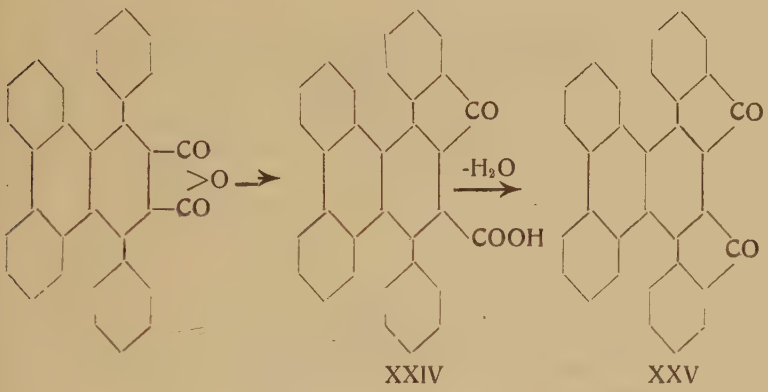


XXIII

Wie ſchon in der Reihe der Tetraphenylphtalſäure [1]) gezeigt wurde, wird die Reaktionsfähigkeit der Carboxylgruppen durch die Häufung der Phenylkerne ſtark herabgeſetzt, was ſich beiſpielsweiſe an der erſchwerten Eſterifizierung erkennen läßt. Da-

[1]) W. Dilthey, J. Thewalt und O. Trösken, Ber. *67*, 1959 (1934).

gegen zeigt ſich eine große intramolekulare Reaktionsfähigkeit, indem die Carboxylgruppen unter Einwirkung von $AlCl_3$, PCl_5 uſw. mit den benachbarten Phenylkernen Waſſer abſpalten unter Bildung einer Fluorenon-monocarbonſäure (XXIV) bzw. eines Difluorenons (XXV):



XXIV XXV

Die Fluorenonmonocarbonſäure löſt ſich kaum in verdünnten Alkalien, das Difluorenon überhaupt nicht. Ein weiterer Unterſchied beſteht in der Farbe, die bei letzterem weſentlich tiefer iſt. Auffallend iſt, daß der zweite Ringſchluß von XXIV zu XXV nur ſehr ſchwer, erſt durch Schmelzen des Anhydrids bzw. der Fluorenonmonocarbonſäure mit $AlCl_3$ erfolgt.

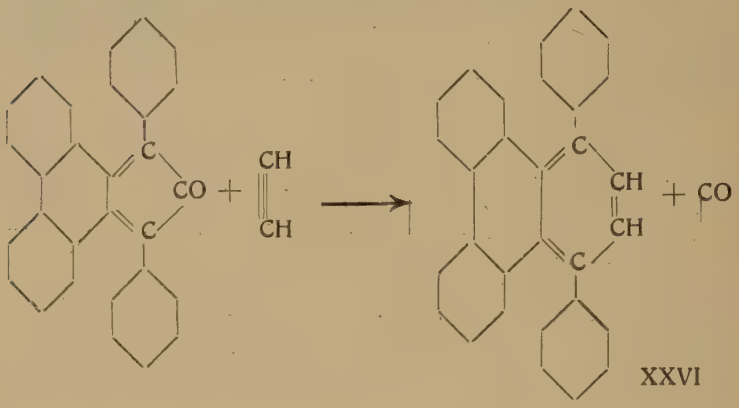
Hochphenylierte Benzolderivate.

Wie ſchon früher von W. Dilthey, W. Schommer und O. Trösken [1]) mitgeteilt wurde, reagieren die tieffarbigen Cyclopentadienone nicht nur mit Aethylen-, ſondern auch mit Acetylenkörpern. Im Gegenſatz zu den Addukten mit Maleinſäureanhydrid findet mit Acetylenen nach unſern Beobachtungen faſt ſtets CO-Entbindung ſtatt unter Bildung hochphenylierter Benzolderivate.

---

[1]) B. *66*, 1627 (1933).

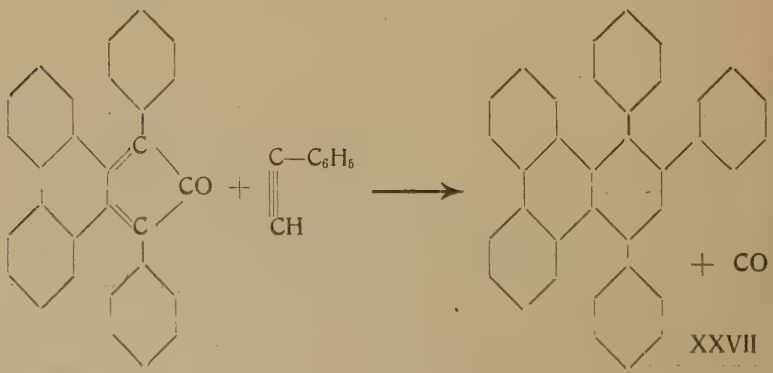
Der Grundkörper dieſer Reihe, das Diphenyl-biphenylen-benzol (XXVI) aus Phencyclon und Acetylen,



XXVI

konnte weder durch Einleiten von Acetylen, in eine Schmelze noch in eine Lösung des Ketons in Chlorbenzol erhalten werden. Im erſten Falle zeigten ſich Schmieren, die auf Zerſtörung des Ketons zurückgeführt werden müſſen, während andererſeits die Siedetemperatur des Chlorbenzols nicht hoch genug erſcheint.

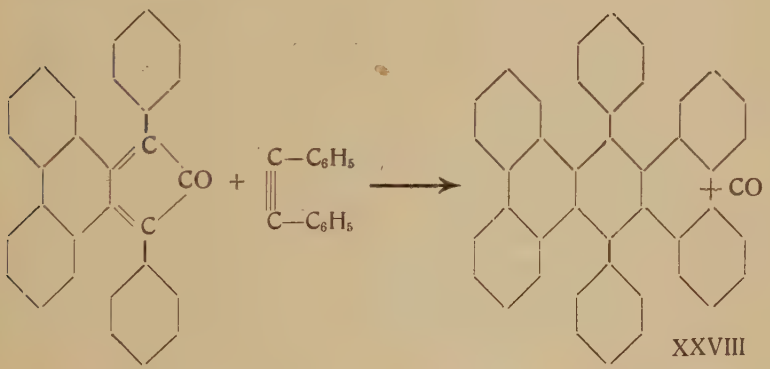
Weſentlich leichter geſtaltet ſich die Darſtellung des Triphenyl-biphenylen-benzols (XXVII) aus Phencyclon und Phenylacetylen, das ſich ſchon in der Kälte bildet.



XXVII

Verſuche zur Darſtellung der entſprechenden Endocarbonylverbindung führten ſtets zu dem CO-freien Produkt. Während alſo bei den Addukten mit Maleinſäureanhydrid die CO-Entbindung erſt bei relativ hoher Temperatur einſetzt, findet ſie mit Phenylacetylen ſchon bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Stunden ſtatt.

Das Tetraphenyl-biphenylen-benzol (XXVIII) läßt ſich leicht aus Phencyclon + Tolan im Sinne folgender Gleichung ſynthetiſieren:



XXVIII

während beim Verſuch der Darſtellung des entſprechenden Endocarbonylkörpers ein Produkt erhalten wurde, das ſich durch weſentlich tieferen C-Gehalt und unerwartete Halochromie von dem geſuchten unterſcheidet. Es handelt ſich ſcheinbar um eine Verbindung mit mehr Sauerſtoff, über deren Konſtitution ſich zur Zeit aber noch nichts Genaues ausſagen läßt.

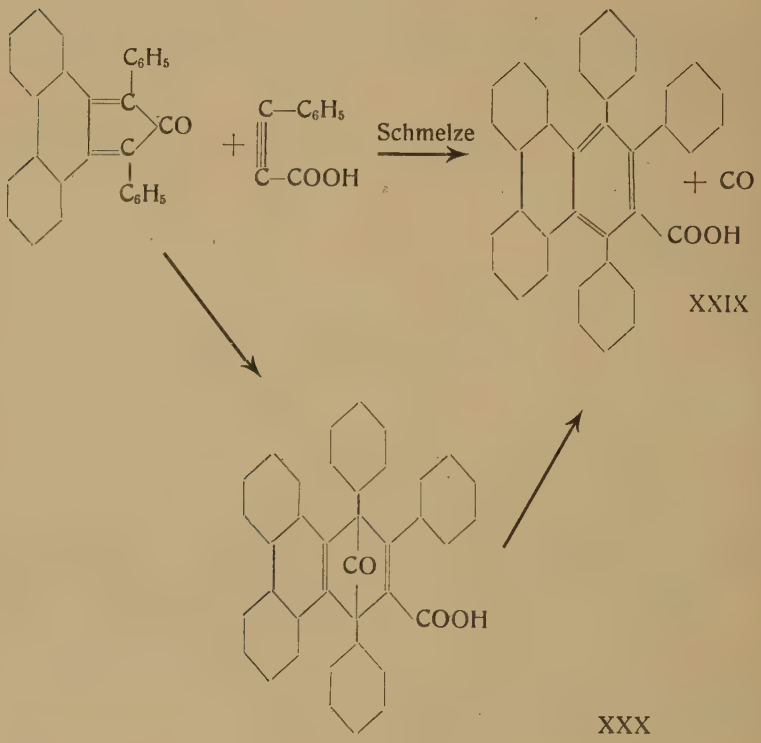
Beim Vergleich der Schmelzpunkte dieſer hochphenylierten Benzolderivate mit den entſprechenden der Tetracyclonreihe

Tetraphenylbenzol	191°	Diphenylbiphenylenbenzol	—
Pentaphenylbenzol	246—247°	Triphenylbiphenylenbenzol	250°
Hexaphenylbenzol	426—427°	Tetraphenylbiphenylenbenzol	293°

fällt die große Schmelzpunktdifferenz der beiden höchſtphenylierten auf. Sie wird vielleicht erklärlich, wenn man beachtet,

daß das Hexaphenylbenzol vollkommen gleichmäßig aufgebaut iſt, was beim Tetraphenylbiphenylenbenzol nicht in dieſem Maße der Fall iſt.

Im Gegenſatz zu den erwähnten Reaktionsprodukten des grünen Ketons mit Acetylenkörper führt der Umſatz mit Phenylpropiolſäure auch zu einer Endocarbonylverbindung:

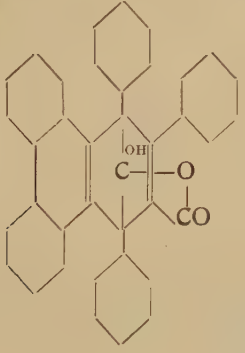


Es zeigte ſich, daß der Endocarbonylkörper (XXX) weſentlich leichter darſtellbar iſt, als das CO-freie Produkt (XXIX), welches nur unter Innehaltung ganz beſtimmter Temperatur rein zu erhalten iſt. Die Tatſache, daß bei den Umſetzungen des Ketons mit Acetylenen ein Erhitzen auf relativ hohe Temperaturen meiſt unumgänglich iſt, macht ſich hier inſofern unange-

nehm bemerkbar, als bei zu langem oder zu ſtarkem Erhitzen die Phenylpropiolſäure unter Decarboxylierung in Phenylacetylen übergeht, wodurch Triphenylbiphenylenbenzol (XXVII) gebildet wird. Auf der anderen Seite iſt zur Entfernung der CO-Gruppe (aus XXX) eine beſtimmte Temperatur nötig, da ſonſt ein Gemiſch der beiden Monocarbonſäuren entſteht.

Sehr intereſſant iſt die Möglichkeit, das Endocarbonylprodukt durch Erhitzen unter CO-Entbindung in die entſprechende CO-freie Verbindung XXIX überzuführen, eine Umwandlung, die quantitativ verläuft.

Dieſe leichte Verwandlung gibt Veranlaſſung, die Formel XXX für das Addukt vorzuſchlagen, nach welcher eine Endocarbonyl-monocarbonſäure vorliegt. Als Säure müßte das Addukt in Alkalien, wenn auch, des hohen Molekular-Gewichts wegen, ſchwer löslich ſein. Dieſe Löslichkeit in Alkalien iſt aber bei XXX nicht vorhanden, während die Säure XXIX ſogar in Ammoniak leicht löslich iſt. Es iſt daher nicht ausgeſchloſſen, daß XXX durch eine Addition unter Beteiligung oder Veränderung der Carboxylgruppe entſtanden iſt, indem dieſe mit der Carbonylgruppe entſprechend der Formel XXXI in Reaktion getreten iſt:



XXXI

Eine Entſcheidung hierüber wird vielleicht getroffen werden können, wenn die Addukte des grünen Ketons mit anderen Säuren oder Phenolen näher unterſucht ſind.

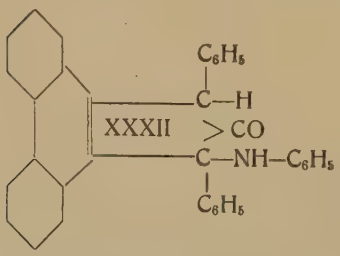
Das Phencyclon addiert nämlich eine große Anzahl von Produkten, die Sauerstoff oder Stickstoff enthalten.

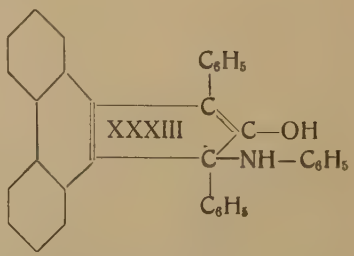
Es wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, jedoch können nur die Addukte mit aromatischen Aminen näher beschrieben werden.

Löst man Phencyclon (II) unter Erwärmen im Stickstoffstrom in reinem Anilin, so verschwindet die grüne Farbe ziemlich rasch, und beim Erkalten kristallisiert eine farblose Substanz aus, die durch Umkristallisieren gereinigt werden kann und in reinem Zustand bei 233-234° schmilzt. Ihre Analyse stimmt auf einen Körper aus 1 Mol Keton + 1 Mol Anilin. Dabei handelt es sich um eine lockere Addition, denn mit conc. H_2SO_4 erscheint die grüne Halochromie des Phencyclons, und beim Eingießen dieser Lösung in Wasser fällt das farblose Hydrat des grünen Ketons aus.

Die Konstitution des Adduktes ist schwer feststellbar. Aus dem Rückgang der Farbe ist nur zu entnehmen, daß die Addition entweder die CO-Gruppe oder die Lücken der C-Atome in Mitleidenschaft gezogen hat, da jede Veränderung am O-Atom oder an den C-Atomen Farblosigkeit zur Folge hat. An welchen Stellen die Addition nun tatsächlich eintritt, ist nur auf Grund von Analogieschlüssen zu folgern.

Bevorzugt scheinen die Enden des konjugierten Systems, also die C-Atome 2 und 5, oder, wenn man den Sauerstoff einbezieht, dieser und das C-Atom 2 oder 5:

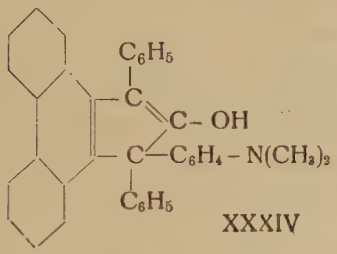




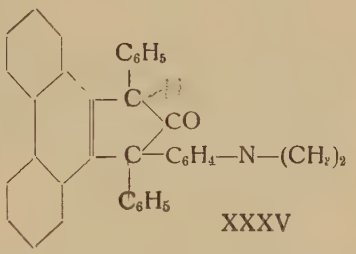
Die Formeln XXXII und XXXIII kämen in Betracht, wenn von seiten des Amins die Aminogruppe die Addition vermitteln

würde. Hierauf könnte man insofern schließen, als im Addukt keine freie Aminogruppe, auch nicht mit salpetriger Säure, mehr nachzuweisen ist.

Es müssen aber auch noch andere Möglichkeiten einer Addition vorliegen, denn auch Dimethylanilin gibt, neben viel Dihydrophencyclon, ein N-haltiges, farbloses Addukt, das nun entweder durch Mitwirkung des reaktionsfähigen paraständigen H-Atoms entstehen kann, z. B.

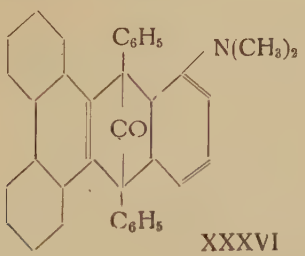


XXXIV



XXXV

oder aber es müßte eine Diensynthese mit einer Aethylenlücke des Dimethylanilins erfolgen, z. B.:



XXXVI

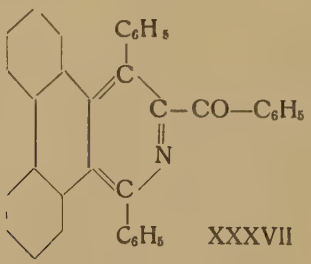
zu einem System, das sich leicht durch Dehydrierung und Decarbonylierung in ein Diphenyl-biphenylen-α-Naphylamin-Derivat überführen lassen müßte. Als Wasserstoff-Acceptor käme bei der Dehydrierung grünes Keton selbst in Frage, und so würde sich vielleicht die Tatsache erklären, daß bei diesen Additionsreaktionen stets in wechselnder Menge der Dihydrokörper des Phencyclons anfällt. Da aber ein solches Addukt mit Dimethylanilin keine basischen Eigenschaften mehr verrät, bleibt die Konstitution dieser Verbindungen noch problematisch.

Verſuche, das grüne Keton mit Nitrilen umzuſetzen, führten zu verſchiedenen Ergebniſſen. Benzonitril z. B. ſcheint nur ſehr langſam zu reagieren zu Triphenyl-biphenylen-pyridin, wobei, beſonders bei zu langem Erhitzen, ſtarke Zerſetzung eintritt. Das Phentaphenyl-pyridin, aus Tetracyclon und Benzonitril, ließ ſich weſentlich leichter durch 6-ſtündiges Erhitzen auf 270—300° im geſchloſſenen Rohr darſtellen.

Mit Acetonitril tritt eine Reaktion noch weniger ein, was durch die tiefe Siedetemperatur des Nitrils erklärlich wird.

Beim Umſatz mit Benzylcyanid ſtößt man auf die früher ſchon erwähnte Tatſache, daß das Phencyclon leicht mit waſſerſtoffhaltigen Reaktionspartnern unter Bildung von Dihydrophencyclon reagi rt, was alſo auch hier an Stelle des erwarteten Benzyldiphenyl-biphenylenpyridins erhalten wurde. — Ebenſo liegt der Fall bei Reaktionsverſuchen mit Benzalanilin.

Mit Benzoylcyanid lieferte das Keton einen Körper, deſſen Analyſe auf 2-Benzoyl-3,6-diphenyl-4,5-biphenylenpyridin (XXXVII) ſtimmt:



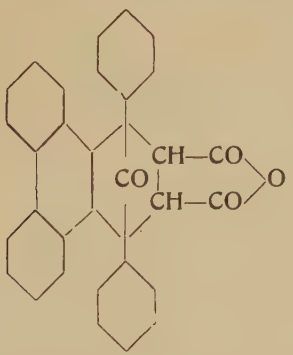
XXXVII

Bei Reaktionsverſuchen mit Azobenzol wurde nach längerem Erhitzen neben viel Schmieren nicht umgeſetztes Azobenzol erhalten, weshalb man auf eine Zerſetzung des Phencyclons ſchließen muß, eine Erſcheinung, die auch in anderen Fällen, z. B. mit Benzonitril, eintrat.

Experimenteller Teil.

Endocarbonyl-3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-dihydrophtalſäureanhydrid

durch Dienſyntheſe aus Phencyclon + Maleinſäureanhydrid.



Die Darſtellung dieſes Anhydrids (Anhydrid I) kann nach verſchiedenen Methoden vorgenommen werden:

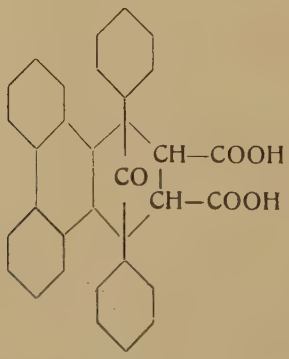
1) Durch Erhitzen der beiden Komponenten im Trockenſchrank auf ca. 100° (Diſſert. ter Horſt.)
2) Durch Erhitzen in Benzol am Rückflußkühler. Die grüne Farbe verſchwindet nach einigen Stunden, und man erhält ein ſchwach grün gefärbtes Produkt, das durch Waſchen mit Methylalkohol faſt farblos wird. Der Smp. des Rohproduktes liegt zwiſchen 281 und 284°.

3) Am beſten nimmt man die Umſetzung in Chlorbenzol vor. 5,7 g Phencyclon werden mit 1,5 g Maleinſäureanhydrid ſo lange in Chlorbenzol erhitzt, bis die grüne Farbe völlig verſchwunden iſt; dann wird erkalten gelaſſen, filtriert und gut mit Methylalkohol gewaſchen. Das Rohprodukt ſchmilzt bei 286° und kann ungereinigt zu weiteren Umſetzungen verwendet werden. — Zur Reinigung nimmt man in viel Benzol auf und fällt vorſichtig mit Benzin. Das reine Produkt ſchmilzt bei 286-287° unter ſtarker Gasentwicklung und Grünfärbung. Mit conc. Schwefelſäure tritt keine Färbung ein.

Analyſe:

0,1907 g Subſt.:	0.5766 g CO_2;	0,0722 g H_2O
Gef.:	82,46% C	4,24% H
Ber.: $C_{38}H_{20}O_4$	82,47% C	4,20% H.

Endocarbonyl-3,6-diphenyl-4,5-biphenylen-dihydrophtalſäure.



1) Durch Verſeifung des Anhydrids mit alkoholiſchem Alkali: Man löſt das Anhydrid I in viel 50%iger alkoholiſcher Kalilauge und läßt in die ſiedende gelbe Löſung unter ſtetigem Schütteln conc. HCl eintropfen. Dabei verſchwindet die

gelbe Farbe, und es ſcheidet ſich ein farbloſer Körper in großen Flocken ab. Nach dem Erkalten, bei dem ſich die Flocken zuſammenballen, und einigem Abſitzen wird filtriert und gut mit Waſſer ausgewaſchen. Man kocht das erhaltene getrocknete Rohprodukt zunächſt mit Benzol aus, wodurch ein geringer Teil gelöſt wird, und nimmt dann die Hauptmenge in Toluol auf. Nach hinreichendem Einengen ſcheidet ſich ein ſchön kriſtallines Produkt ab, das bei 276-277° unter Gasentwicklung ſchmilzt.

Der Körper iſt in conc. H_2SO_4 in der Kälte unlöslich; beim Erhitzen tritt Gelbfärbung ein.

Die Löslichkeit in Alkohol iſt ſehr groß; durch Waſſer kann der Körper wieder ausgefällt werden.

Aus dem oben erwähnten Benzol-Auszug ſcheidet ſich ein Produkt ab, das zwiſchen 210 und 215° unter Gasentwicklung ſchmilzt. Es zeigt gelbe Halochromie, die beim Erwärmen in weinrot übergeht, und iſt in Alkohol ſowie in Alkohol + Alkali löslich. Beim Liegen am Licht, beſonders aber an der Luft, tritt bald Gelbfärbung ein. — Nach Beobachtungen, die im Folgenden wiedergegeben werden, handelt es ſich hierbei um ein H_2O-haltiges Produkt.

2) Verſeifung von Anhydrid I in wäſſrigem Alkali: Nach der oben angegebenen Methode wurden 5 g Anhydrid mit wäſſeriger Kalilauge verſeift und 4,9 g eines zwiſchen 205 und 210° ſchmelzenden Körpers erhalten. Nach dem Umkriſtalliſieren aus Benzol lag der Smp. bei 214°. — Das Produkt zeigt in der Kälte gelbe, beim Erhitzen eine rote Halochromie.

Der Miſchſchmelzpunkt mit dem bei 276° ſchmelzenden Produkt zeigt keine ausgeſprochene Depreſſion; bei 212° beginnt ein Sintern, ein Teil ſchmilzt, die Probe iſt aber erſt bei 270-275° durchgeſchmolzen.

Bei der Verſeifung mit wäſſeriger KOH erhält man alſo als Hauptprodukt einen Körper, der bei alkoholiſcher Verſeifung — wohl infolge geringen Waſſergehaltes der Alkalilöſung — nur in ganz geringer Menge auftritt.

Analyſen des Produktes 215:

1. 4,930 mg Subſt.: 13,945 mg CO_2; 2,250 mg H_2O [1])
= 77,14% C = 5,08% H

2) 53,75 mg Subſt.: 150,68 mg CO_2; 26,62 mg H_2O [2])
= 76,45% C = 5,54% H

Dieſe Werte laſſen in ihrem Mittel eine Verbindung $C_{33}H_{24}O_6$ zu, alſo $C_{33}H_{22}O_5$ + 1 H_2O, für die 76,75% C und 4,65% H berechnet werden.

Die Subſtanz zur Analyſe [1]) war im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Ein Trocknen bei 150° bei Normaldruck verurſachte keine Gewichtsveränderung!

3) Durch Addition von Maleinſäure an Phencyclon (Dienſyntheſe): 3 g Phencyclon werden mit 1 g Maleinſäure gut gemiſcht und in Chlorbenzol zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit iſt eine ſchwache Aufhellung der zunächſt tiefgrünen Farbe zu erkennen, während ſich gleichzeitig an der Wandung des Gefäßes ein helles Produkt abſcheidet. Nach insgeſamt 20 Minuten langem Kochen iſt die Reaktion beendet. Man läßt erkalten, filtriert und wäſcht mit Methylalkohol. Das erhaltene oft direkt kriſtalline Produkt ſchmilzt bei 276° unter ſtarker Gasentwicklung. Durch Umkriſtalliſieren aus Toluol ſteigt der Smp. auf 277-278°.

Das Produkt zeigt mit conc. Schwefelſäure keine Halochromie; in der Hitze tritt ſchwache Gelbfärbung ein.

Der Miſchſchmelzpunkt mit dem durch Verſeifung von Anhydrid I mit alkoholiſchem Alkali erhaltenen Produkt zeigt keine Depreſſion.

Ausbeute: 3,7 g.

---

[1]) Dr. Schoeller. [2]) cand. chem. Heinen, Bonn.

Analyse:

0,1976 g Subst.: 0,5749 g CO_2, 0,0798 g H_2O

Gef.: 79,35% C 4,52% H

$C_{33}H_{22}O_5$ Ber.: 79,49% C 4,45% H

Eine Probe des bei 277° schmelzenden Körpers wurde in wässeriger NaOH, der etwas Alkohol zugesetzt war, gelöst und die Lösung mit HCl angesäuert. Das ausfallende Produkt schmolz bei 212°, nach dem Umkristallisieren bei 216°, und löste sich unter Gelbfärbung in conc. H_2SO_4. Eine Schmelzpunktdepression mit dem weiter oben beschriebenen Körper 215° trat nicht ein. Umgekehrt ließ sich das tief schmelzende Produkt durch Lösen in alkohol. Alkali und Fällen mit HCl conc. nicht in den bei 276—277° schmelzenden Körper überführen.

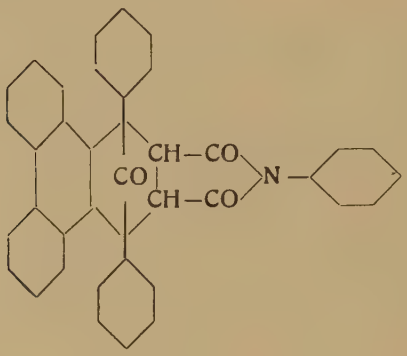
Erhitzt man Phencyclon + Maleinsäure zu lange in Chlorbenzol oder einem anderen hochsiedenden Lösungsmittel, so erhält man durch Wasserabspaltung statt der Säure das bei 287° schmelzende Anhydrid!

4) Analog dem Versuch mit Maleinsäure wurden 3 g Phencyclon mit 1 g Fumarsäure in Chlorbenzol erhitzt. Hier geht die Reaktion wesentlich langsamer vonstatten, und erst nach 5-stündigem Sieden ist ein helleres Produkt erkennbar. Auch behält die Lösung, im Gegensatz zu den Versuchen mit Maleïnsäureanhydrid und Maleinsäure, ihre dunkle Farbe, zumindest läßt sich nur eine ganz geringe Aufhellung feststellen. Nach dem Erkalten wurden 100 ccm Methylalkohol zugesetzt und 10 Stunden stehengelassen. Danach hatte sich ein schwach gelb gefärbtes Produkt abgesetzt, das in Benzol aufgenommen wurde. Nach Zugabe von Ligroin schied sich ein farbloser Körper ab, der bei 286° schmolz und sich mit dem schon beschriebenen Anhydrid identisch erwies.

Entsprechende Versuche in tiefer siedenden Lösungsmitteln führten in Toluol nach 36 und in Benzol nach 50 Stunden zu dem gleichen Endprodukt.

Bei dem langen Erhitzen findet also eine Wasserabspaltung statt, verbunden mit der Umlagerung von Fumarsäure in Maleinsäureanhydrid, und erst dann tritt die Addition ein.

Endocarbonyl-3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-dihydrophtalsäure-anilid.



3 g Anhydrid I werden mit einem Überschuß frisch destillierten Anilins langsam erhitzt, wobei zwischen 120 und 130° eine Lösung entsteht. Bei beginnendem Sieden wird das Erhitzen abgebrochen, da die Endocarbonylverbindung leicht zerstörbar ist. Man läßt erkalten, wobei sich ein fast farbloses kristallines Produkt vom Smp. 292° abscheidet. Aus dem Filtrat läßt sich mittels Methylalkohols noch eine größere Menge des Körpers, allerdings in weniger reiner Form, abscheiden. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol zeigen beide Teile den Smp. 293-294°.

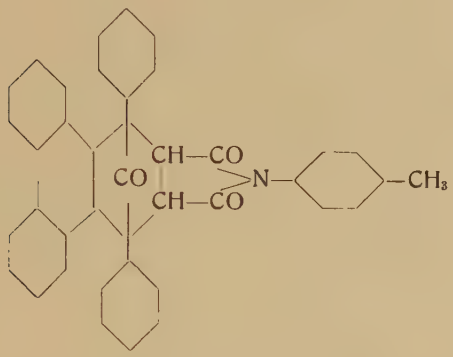
Mit conc. H_2SO_4 tritt keine Färbung ein.

Ausbeute 90 %

Analyse:

0,2054 g Subst: 0,6372 g CO_2, 0,0854 g H_2O
0,1454 g „ 3,25 ccm N (24°, 756 mm)
Gef.: 84,61% C 4,64% H, 2,55% N
Ber.: $C_{39}H_{25}O_3N$ 84,29% C 4,54% H, 2,52% N.

Endocarbonyl-3,6-diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-dihydrophtalsäure-toluidid.



Man erhitzt 3 g Anhydrid I mit 3 g p-Toluidin in einem Kölbchen in CO_2-Atmosphäre langsam auf 180°, wodurch eine grünlichbraune Schmelze entsteht, die beim Erkalten zu einer blättrigen Masse erstarrt. Diese wird pulverisiert, zur Entfernung überschüssigen Toluidins mit Methanol ausgekocht, und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Durch Zugabe von Methylalkohol scheiden sich schön ausgebildete farblose Kristalle ab, die nach nochmaligem Umlösen konstant bei 270—271° unter Gasentwicklung schmelzen, nachdem bei 266° eine Gelbfärbung eingetr.

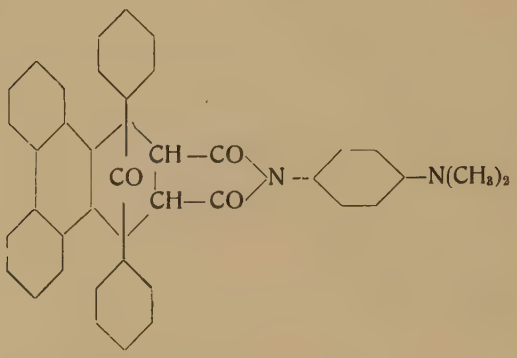
Das Produkt ist in kalter H_2SO_4 conc. unlöslich; beim Erwärmen tritt bald Braunfärbung ein.
Ausbeute: 89 %.

Stickstoff-Bestimmung:

3,073 mg Subst.: 0,074 cm^3 N_2 ($^{753}/_{25}$)
= 2,73 % N

Für $C_{40}H_{27}O_3N$ ber: 2,46 % N.

Kondenſation von Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-dihydro-phtalſäure-anhydrid mit p-Amino-dimethyl-anilin.



1) 3 g Anhydrid I wurden mit der gleichen Menge Amin in einem Kölbchen in CO_2-Atmosphäre erhitzt. Bei 140° ſetzte eine ſchwache Reaktion ein, die zu einer rotbraunen, klaren Löſung führte. Beim Erkalten entſtand ein Brei, aus dem mit Methylalkohol ein gelb gefärbtes Produkt erhalten werden konnte. Aus Benzol umkriſtalliſiert, war deutlich ein Gemiſch eines farbloſen mit einem gelben Körper zu erkennen, in dem letzterer die Hauptmenge ausmachte.

In conc. H_2SO_4 blieb ein Teil ungelöſt, während ſich ein anderer unter Rotfärbung löſte.

Es handelt ſich dabei um ein Gemiſch der geſuchten Endocarbonylverbindung mit einer CO-freien.

2) In einem zweiten Verſuch wurden die Reaktionsteilnehmer im Trockenſchrank 2 Stunden lang bei ca. 100° gehalten, die entſtandene rotbraune Maſſe erkalten gelaſſen, der gebildete Brei mit Methanol verrührt und das flockige Produkt nach einigem Abſitzen filtriert. Danach war der Körper noch violett gefärbt. Nachdem der Rückſtand zur Entfernung des überſchüſſigen Amins, bzw. ſeiner Zerſetzungsprodukte, mit Alkohol ausgekocht war, wurde das nun weſentlich heller gefärbte Rohprodukt aus Benzol umkriſtalliſiert. Es ſchieden ſich quadrat. Plättchen ab, die zwiſchen 296 und 298° ſchmelzen.

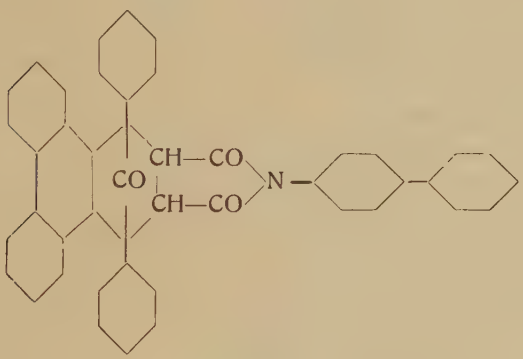
Der Körper behielt trotz mehrmaligen Umkristallisierens eine schwach violette Färbung, die wahrscheinlich auf Oxydationsprodukte des Amins zurückzuführen ist. Es handelt sich jedoch nur um Oberflächenfarbe; die Färbung in Benzol und anderen Lösungsmitteln ist kaum zu erkennen.

In kalter Schwefelsäure unlöslich, zeigt das Produkt beim Erwärmen eine schwache Gelbfärbung.

Stickstoff-Bestimmung:

2,792 mg Subst.: 0,124 cm^3 N_2 ($^{753}/_{24}$) = 5,05% N
Für $C_{41}H_{30}O_3N_2$ berechnet: 4,68% N.

Kondensation von Endocarbonyl-3,6-diphenyl-4,5-biphenylen-dihydro-phtalsäureanhydrid mit p-Amino-diphenyl.



2 g Anhydrid I werden mit 5 g p-Aminodiphenyl gut gemischt und in einem Kölbchen im Trockenschrank (ca. 100°) erwärmt. Schon nach kurzer Zeit nachdem das Amin geschmolzen ist (49°), erhält man einen gelb-braunen Brei, in dem zunächst noch Spuren des farblosen Anhydrids zu erkennen sind. Nach 1 Stunde ist das gesamte Anhydrid umgesetzt, und es bleibt eine etwas festere, homogene Masse. Wird diese mit Methylalkohol verrührt, so erhält man fast farblose Flocken, die in Benzol aufgenommen werden. Nach starkem Einengen und Zusatz einiger

Tropfen hochſiedenden Ligroins ſcheidet ſich nach einigem Stehen ein farbloſes Produkt ab, das bei 273° unter Gasentwicklung ſchmilzt.

In conc. Schwefelſäure löſt ſich der Körper erſt beim Erwärmen unter ſchwacher Gelbfärbung.

In ungereinigtem Zuſtand verfärbt ſich das Produkt bei längerem Stehen an der Luft.

Analyſe:

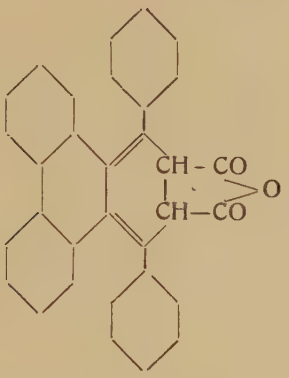
5,212 mg Subſt.: 16,365 mg CO_2, 2,250 mg H_2O
3,22 mg „ 0,070 ccm N_2 ($^{755}/_{25}$)
Gef.: 85,63% C, 4,83% H, 2,47% N.
Ber.: $C_{45}H_{29}O_3N$ 85,55% C, 4,63% H, 2,22% N.

Es wurde verſucht, durch Einleiten von NH_3 in das geſchmolzene Anhydrid I deſſen Imid herzuſtellen, doch gelang es nicht, ein reines Produkt zu erhalten. Ebenſo verhielt es ſich bei anderen Schmelzverſuchen, wie ſie vorgenommen wurden mit:

1,8-Naphtylen-diamin
o-Phenylendiamin
1-Amino-7-naphtol
Benzidin
p-Amino-phenol
p-Nitranilin
p-Amino-benzoëſäure

Bei all dieſen Verſuchen erhält man ſtets Gemiſche, da das Anhydrid beim Schmelzen nicht nur die Endocarbonylgruppe verliert, ſondern ſcheinbar auch noch andere Veränderungen erleidet. Bei verſchiedenen Anſätzen mit gleichen Reaktionspartnern und genauer Innehaltung von Temperatur uſw. wurden Produkte erhalten, die Schmelzpunktunterſchiede bis zu 15 Grad zeigten.

3,6-Diphenyl-4,5-biphenylen-dihydro-phtalſäureanhydrid.



Anhydrid II

Zur Darſtellung dieſes Anhydrids wurde das ſchon früher erwähnte Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-dihydrophtalſäureanhydrid im Salzbad zum Schmelzen gebracht, und zwar ſo, daß die Temp. 290° nicht überſtieg. Die zunächſt ſtarke Gasentwicklung wurde dabei nach wenigen Minuten ſchwächer, um nach ca. 30 Minuten ganz aufzuhören. Das erhaltene Produkt zeigte nach dem Reinigen den Smp. 347° und erwies ſich identiſch mit dem unten beſchriebenen Diphenyl-biphenylen-phtalſäureanhydrid. Es hatte demnach nicht nur eine CO-Entbindung ſtattgefunden, ſondern anſchließend an dieſe waren, trotz Innehaltung der oben angegebenen Temperatur, die beiden H-Atome abgeſpalten worden.

Durch Erhitzen von Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-dihydrophtalſäureanhydrid in Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol trat keine Veränderung ein.

Schließlich gelang die Darſtellung durch 30-ſtündiges Kochen von 3 g Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-dihydrophtalſäureanhydrid in 10 g Naphtalin. Nachdem letzteres mittels Äther entfernt war, wurde das gelbe Produkt aus Benzol umkriſtalliſiert, wodurch wir einen ſchwach gelb gefärbten Körper vom Smp. 298-300° erhielten.

Das Produkt zeigt mit conc. Schwefelſäure keine Halochromie. — Es löſt ſich in Ammoniak + wenig Alkohol ziemlich leicht;

durch Zuſatz von Eſſigſäure, nicht aber durch Waſſer, tritt Fällung ein.

Analyſe:

4,750 mg Subſt.:	14,840 mg CO_2,	2,060 mg H_2O
Gef.:	85,21% C,	4,85% H
Ber.: $C_{32}H_{20}O_3$	84,96% C,	4,43% H

Die Darſtellung dieſes Anhydrids iſt inſofern ſchwierig, als man ſehr leicht Gemiſche der drei möglichen Anhydride erhält, nämlich:

I) Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-dihydrophtalſäureanhydrid (Anhydrid I)

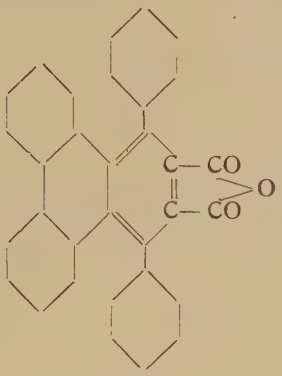
II) Diphenyl-biphenylen-dihydrophtalſäureanhydrid (Anhydrid II),

III) Diphenyl-biphenylen-phtalſäureanhydrid (Anhydrid III), die ſich durch Umkriſtalliſieren nicht voneinander trennen laſſen.

In Analogie hierzu ſteht die Darſtellung von Anhydrid III durch Erhitzen von Anhydrid I in Nitrobenzol, wobei das Anhydrid II wahrſcheinlich als Zwiſchenprodukt auftritt. Es konnte in dieſem Falle jedoch trotz verſchiedener Proben nicht iſoliert werden, ſondern man erhält ſtets Gemiſche, deren Smp. zwiſchen 295 und 330° ſchwankt, bis ſchließlich nach längerem Erhitzen als Endprodukt das Anhydrid III vorlag.

Neben dieſen drei gefaßten Anhydriden muß noch ein viertes möglich ſein, das Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-phtalſäureanhydrid, das wir durch Erhitzen von Anhydrid I mit $AlCl_3$ in Benzol zu erhalten verſuchten. Trotz verſchiedener Anſätze mit 2, 3, 5 und 7 Mol. $AlCl_3$ trat keine Veränderung ein, und ich erhielt ſtets das Ausgangsanhydrid zurück.

3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-phtalſäureanhydrid.



Anhydrid III

1) Die Darſtellung dieſes Anhydrids wurde zunächſt durch einfaches Schmelzen von Anhydrid I (Smp. 287°) verſucht, indem dieſes im Salzbad zum Schmelzen gebracht, und ſchließlich die Temperatur nach beendigter Gasentwicklung auf 300—310° geſteigert wurde. Das erkaltete braune Schmelzprodukt ließ ſich aus Benzol umkriſtalliſieren, lieferte aber kein einheitliches Produkt, ſondern ein Gemiſch von Platten und Nadeln. — Letztere wurden als Anhydrid I erkannt. — Nach nochmaligem Erhitzen auf 320° erhielten wir dann ein reines, gelb gefärbtes Produkt in ſchlechter Ausbeute, das bei 347° ſchmolz.

2) Schwefelſchmelze von Anhydrid I bei 300—320° bis zur Beendigung der H_2S-Entwicklung, Ausziehen mit Schwefelkohlenſtoff und Umkriſtalliſierung aus Benzol lieferte denſelben Körper in noch geringerer Ausbeute.

3) Als gute Methode erwies ſich das Erhitzen von Phencyclon mit der berechneten Menge Maleinſäureanhydrid in Nitrobenzol. Der an anderer Stelle erwähnte Umſatz des Ketons mit dieſem Löſungsmittel iſt hier nicht zu befürchten, da das Anhydrid I ſchon bei Temperaturen unter 100° ſehr bald gebildet wird, während das Pyrrolderivat erſt nach längerem Erhitzen entſteht. — Das zunächſt entſtehend Anhydrid I löſt ſich bei weiterem Erhitzen, während die Löſung eine dunklere Farbe annimmt. Nach längerem Er-

hitzen — die Dauer hängt natürlich von der angesetzten Menge ab (3 g Phencyclon mußten z. B. 10 Stunden gekocht werden) — läßt man erkalten, versetzt mit viel Methylalkohol und filtriert nach einigem Abstitzen. Das zunächst noch schwach grün gefärbte Rohprodukt wird, besonders bei größeren Mengen, zweckmäßig in einem Extraktor (Soxhlet) mit Benzol ausgezogen, wodurch man ein gelbes Produkt vom Smp. 348-350° in schönen quadratischen Plättchen erhält.

Mit conc. Schwefelsäure zeigt sich nach längerem Stehen oder schwachem Erwärmen eine geringe Rotfärbung, die mit der Zeit intensiver wird.

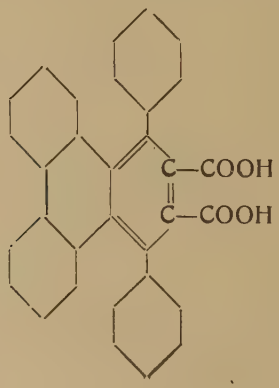
Ausbeute: bis zu 90%.

Analyse:

4,893 mg Subst.:	15,345 mg CO_2,	1,780 mg H_2O
Gef.:	85,53% C	4,07% H
Ber.: $C_{32}H_{18}O_3$	85,30% C	4,05% H.

Es ist anzunehmen, daß bei dieser letzten Methode das Zwischenprodukt, das Diphenyl-biphenylen - dihydro - phtalsäureanhydrid gebildet wird, doch konnte es trotz mehrerer Proben bei verschiedenen Ansätzen nie gefaßt werden.

3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-phtalsäure.



2 g Diphenyl-biphenylen-phtalſäureanhydrid wurden in der nötigen Menge alkoholiſchen Alkalis durch Erhitzen gelöſt. Durch Zugabe von conc. HCl zu der ſiedenden Löſung konnte die Säure in farbloſen Flocken ausgefällt werden, die nach dem Erkalten durch gründliches Waſchen mit heißem Waſſer von dem anhaftenden Alkalichlorid befreit wurden. Nach dem Trocknen wurde in Benzol aufgenommen. Beim Erkalten ſchieden ſich ſchwach gelbe, grobe Kriſtalle ab, die beim Erhitzen auf 330—335° zu zerfließen beginnen, indem ſich die Säure zum Anhydrid dehydratiſiert.

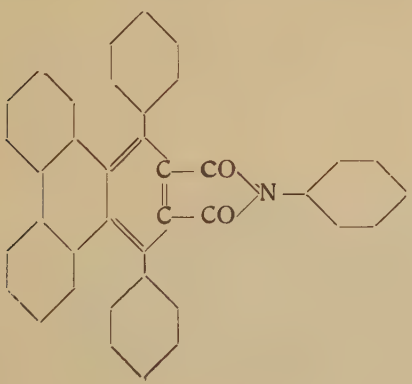
Mit conc. Schwefelſäure tritt im Gegenſatz zum Anhydrid ſofort eine Rotfärbung ein, die bei längerem Stehen intenſiver wird.

Die Säure iſt in Alkali + wenig Alkohol leicht löslich und kann mit Mineralſäuren — nicht mit Waſſer — wieder ausgefällt werden.

Analyſe:

0,1342 g Subſt.: 0,4027 g CO_2, 0,0516 g H_2O
Gef.: 81,84% C 4,302% H
Ber.: $C_{32}H_{20}O_4$ 82,02 % C 4,31 % H.

3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen-)phtalanilid.

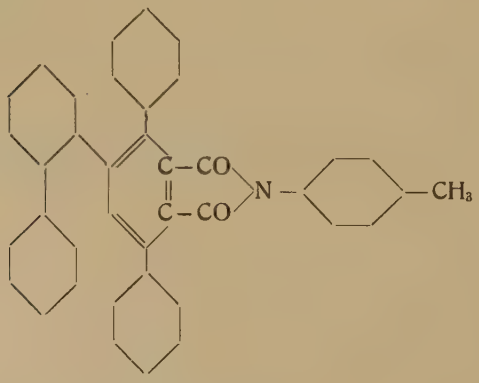


Die Darſtellung gelingt ſehr gut durch Erhitzen des Anhydrids in der doppelten Menge Anilin bis zur klaren Löſung. Wird dann das überſchüſſige Amin abdeſtilliert, ſo ſcheidet ſich beim Erkalten ein gelber Körper ab. Zur völligen Abſcheidung verſetzt man mit viel Methanol und läßt einige Stunden ſtehen. Nach dem Filtrieren und Waſchen mit Methylalkohol wird getrocknet und aus Benzol umkriſtalliſiert, wodurch man ein gelbes bei 358° ſchmelzendes Produkt erhält, das mit conc. H_2SO_4 eine Rotfärbung gibt. Ausbeute 95%.

Analyſe:

4,776 mg Subſt.: 15,230 mg CO_2, 1,92 mg H_2O
3,452 mg Subſt.: 0,086 ccm N_2 ($^{767}/_{24}$)
Gef.: 86,97% C, 4,49% H, 2,88% N
Ber.: $C_{38}H_{23}O_2N$ 86,83% C, 4,41% H, 2,67% N.

3,6- Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen-)phtalſäuretoluidid.



2 g Diphenyl-biphenylen-phtalſäureanhydrid wurden mit 5 g p-Toluidin im Ölbad unter Rückfluß erhitzt und ſo lange am Sieden (Sdp. 218°) gehalten, bis eine Löſung vorlag. Der Überſchuß an Amin iſt nötig, da ſich das Anhydrid nur ſehr ſchwer löſt. Nach dem Erkalten der tiefbraunen Löſung wurde die

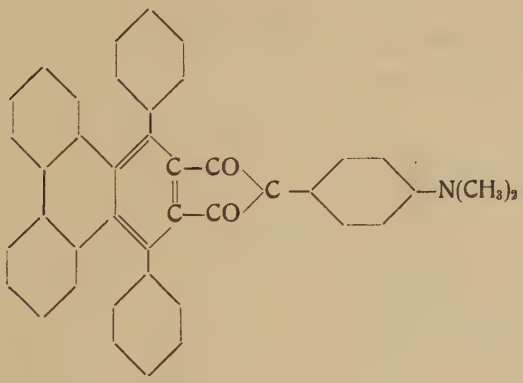
entſtandene feſte Maſſe pulveriſiert, zur Entfernung des überſchüſſigen Toluidins mit Alkohol aufgekocht und heiß filtriert, und der Rückſtand aus viel Benzol oder Toluol umkriſtalliſiert. Die erhaltenen kleinen Kriſtalle ſind von ſchwach gelber Farbe und ſchmelzen bei 341° unter Braunfärbung.

Das Produkt zeigt eine ſchwach rötliche Halochromie, die beim Stehen tiefer wird.

N_2-Beſtimmung:

2,810 mg Subſt.: 0,069 ccm N_2 ($^{743}/_{25,5}$)
Gef.: 2,75% N
Ber.: $C_{39}H_{25}O_2N$ 2,60% N.

Kondenſation von Diphenyl-biphenylen-phtalſäure-anhydrid mit p-Amino-dimethylanilin.



Erhitzt man 2 g des Anhydrids III mit derſelben Menge Amin unter CO_2-Atmoſphäre zum Sieden, ſo erhält man eine rote Schmelze, die beim Erkalten in einen dicken Brei übergeht. Dieſer wird zur Entfernung überſchüſſigen Amins mit Alkohol aufgekocht. In der Hitze filtriert, bleibt ein gelber Rückſtand, der aus Benzol umkriſtalliſiert, ſchön ausgebildete gelbe Nadeln lie-

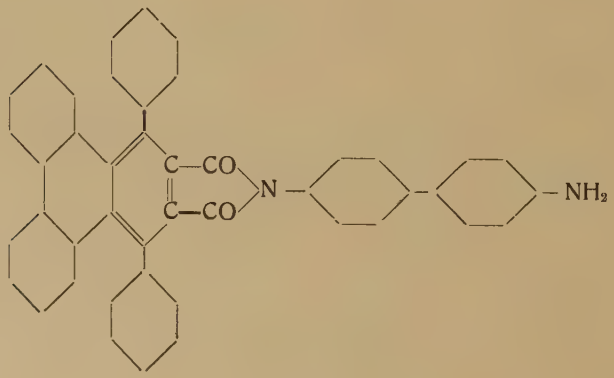
fert, die bei 332° unter Rotfärbung ſchmelzen Nach nochmaligem Umkriſtalliſieren ſteigt der Smp. auf 338°; eine Gasentwicklung iſt beim Schmelzen nicht zu erkennen. Die gelben Nadeln zeigen mit Schwefelſäure eine tiefrote Halochromie.
Ausbeute: 82 g.

Analyſe:

0,1632 g Subſt.: 7,3 ccm N ($^{758}/_{24}$)
Gef.: 5,13% N
Ber.: $C_{40}H_{28}O_2N_2$ 4,93% N

Das Produkt iſt weſentlich tieferfarbig als das entſprechende Anilid.

Kondenſation von Diphenyl-biphenylen-phtalſäureanhydrid mit Benzidin.



2 g Anhydrid III werden mit 1 g Benzidin gut gemiſcht und in einem Kölbchen im Salzbad unter Einleiten von CO_2 erhitzt Bei 240° beginnt eine Reaktion, ohne daß ein ausgeſprochenes Schmelzen zu beobachten iſt. Es iſt ein Zuſammen-Sintern, nur kenntlich an einer langſam von außen nach innen

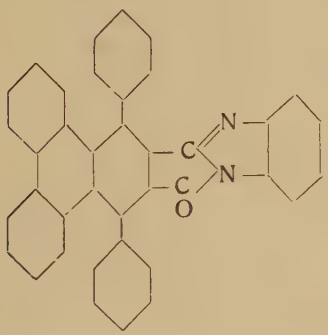
fortſchreitenden Grünfärbung der ungeſchmolzenen Maſſe. Bei 270°, nach ca. 20 Minuten, iſt keine Reaktion mehr zu erkennen. Es wurde nun unter ſtändigem Umrühren der pulvrigen Maſſe auf 350° erhitzt, ohne daß noch irgendeine Veränderung eingetreten wäre. — Man pulveriſiert das gelb-grüne Produkt, kocht mit Alkohol aus und nimmt nach dem Trocknen in viel Benzol auf. Nach einigen Stunden ſcheidet ſich ein gelb-grüner Körper ab, deſſen Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkriſtalliſieren bei 360—361° konſtant bleibt.

Mit conc. H_2SO_4 tritt beim Stehen eine Rotfärbung ein.

Stickſtoff-Beſtimmung:

0,1927 g Subſt.: 8,1 ccm N ($^{756}/_{23}$)
Gef.: 4,82% N
Ber.: $C_{44}H_{28}O_2N_2$ 4,55% N.

Kondenſation von Diphenyl-o,o'-biphenylen-phtalſäure-anhydrid mit o-Phenylen-diamin.



Man miſcht 3 g des Anhydrids III mit 1 g Phenylendiamin und erhitzt das Gemiſch in einem Kölbchen in CO_2-Atmoſphäre Da das Amin leicht ſublimiert, muß das Gefäß mit einem Steigrohr verſehen ſein. Zwiſchen 300 und 310° beginnt die Reak-

tion, wobei eine ſtarke Waſſerdampfentwicklung ſowie Braunfärbung zu beobachten iſt. Die entſtandene Schmelze wird noch 10 Minuten auf 350° erhitzt, dann läßt man erkalten, pulveriſiert den braunen Kuchen und kocht zur Entfernung eventuell noch vorhandenen Amins mit Alkohol aus. Aus Benzol erhält man ein leuchtend gelbes Produkt vom Smp. 312°.

Mit conc. Schwefelſäure gibt der Körper eine hellrote Halochromie, die beim Erwärmen etwas tiefer wird. Gießt man die rote Löſung in Waſſer, ſo ſcheidet ſich das urſprüngliche Produkt in gelben Flocken ab.

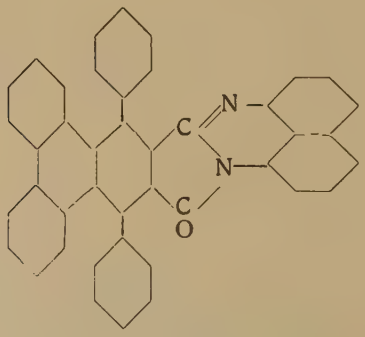
Ausbeute nahezu quantitativ.

Stickſtoffbeſtimmung:

0,1281 g Subſt.:	8,4 ccm N ($^{754}/_{24}$)
Gef.:	5,25% N
Ber.: $C_{38}H_{22}ON_2$	5,56% N.

3,6-Diphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-phtaloperinon [1])

durch Kondenſation von Diphenyl-biphenylen-phtalſäureanhydrid mit 1,8-Naphtylen-diamin.



[1]) F. Sachs, Ann. *365*, 53 ff. (1909).

Zur Darſtellung des Perinons werden die beiden Komponenten gemiſcht und unter Einleiten von CO_2 im Salzbad zum Schmelzen erhitzt, das bei 250° beginnt. Das Kölbchen iſt mit einem doppelt durchbohrten Korken verſehen, der in der einen Öffnung das CO_2-Zuleitungsrohr, in der anderen den kurzen Schenkel (2—3 cm) eines nach unten abgebogenen Knierohrs hält. Beim Schmelzen entweicht H_2O, das ſich in dem äußeren Teil des Knierohrs kondenſiert und von da abgeleitet werden, kann. Zwiſchen 270 und 280° hört die Waſſerabſpaltung auf und die tiefrote Schmelze erſtarrt zu einer feſten Maſſe, die dann beim Weitererhitzen zwiſchen 300 und 320° wieder flüſſig wird. Nach 15 Minuten läßt man erkalten, pulveriſiert die rote Maſſe und ſchüttelt kurz mit Alkohol, um das überſchüſſige Amin zu entfernen. Der rote Rückſtand wird in Benzol aufgenommen. Beim Erkalten ſcheidet ſich ein ſchön kriſtallines, rotes Produkt ab, das bei 319° ſchmilzt.

Mit conc. H_2SO_4 tritt Rotfärbung ein; verdünnt man die Löſung mit Waſſer, ſo ſcheiden ſich rote Flocken ab.

Ausbeute: faſt quantitativ.

Erhitzt man zu hoch und zu raſch, ſo wird die Ausbeute auf Grund ſtarker Schmierenbildung erheblich verringert.

Analyſe:

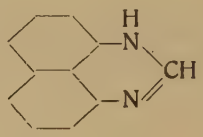
5,159 mg Subſt.:	16,625 mg CO_2,	2,050 mg H_2O		
3,333 mg „	0,140 ccm N_2 ($^{767}/_{24}$)			
Gef.:	87,88% C,	4,44% H_2,	4,87% N_2.	
Ber.: $C_{42}H_{24}ON_2$	88,08% C,	4,23% H_2,	4,89% N_2.	

Analog der Angabe von F. Sachs gelang es, ein bei der Darſtellung des beſchriebenen Perinons auftretendes Zwiſchenprodukt zu iſolieren. Es bildet ſich in 100%iger Ausbeute, wenn man die beiden Reaktionspartner bis zur Beendigung der Waſſerdampfentwicklung unter 150° hält. Dieſe Temperatur darf nicht überſchritten werden, da dann die H_2O-Abſpaltung weitergeht und das Perinon gebildet wird.

Eine beſſere Methode iſt die, Anhydrid und Amin getrennt in heißem Toluol zu löſen, die Löſungen dann zuſammen zu gießen und im Vakuum erkalten zu laſſen. Man erhält ſo ein orangerotes Produkt, das, aus Benzol umkriſtalliſiert, in kleinen Kriſtällchen rein erhalten wird. Es zeigt keinen Schmelzpunkt, ſondern geht beim Erwärmen unter Waſſerabſpaltung und Dunkelfärbung in das Perinon über.

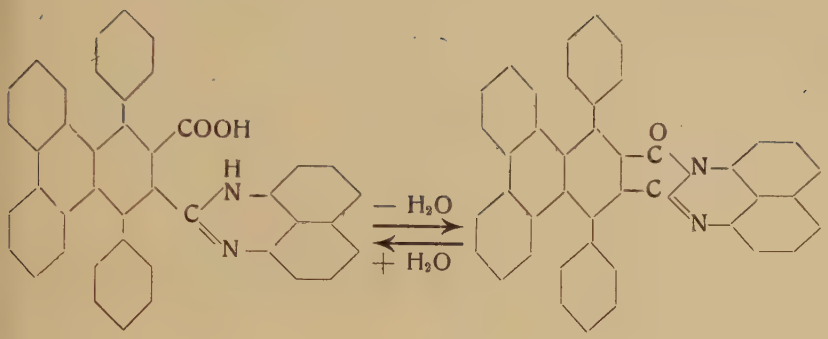
Eine Probe des orangeroten Produktes wurde 10 Stunden auf 200° erhitzt, wobei es genau 1 Mol. Waſſer verlor unter Bildung des Perinons. Dieſelbe Umwandlung trat durch 15-ſtündiges Erhitzen in o-Dichlorbenzol ein. Ebenſo ſcheint conc. Schwefelſäure zu wirken, mit dem es die dem Perinon eigene Halochromie zeigte. Umgekehrt ließ ſich das Perinon durch längeres Erhitzen mit verd. HCl in das hellere Produkt überführen

Es handelt ſich bei dem orangeroten Produkt um die 3,6-Diphenyl-4,5-biphenylen-2-Perimidyl-o-benzoëſäure, die ſich von dem aus 1,8-Naphtylendiamin + Ameiſenſäure erhaltenen Perimidin



ableitet.

Wird die Perimidylbenzoëſäure weitererhitzt, ſo ſpaltet die Carboxylgruppe mit dem Imidwaſſerſtoff H_2O ab und geht unter Bildung eines 5-Ringes in das Perinon über, das als Lactam der Monocarbonſäure angeſehen werden kann. Umgekehrt wird aus dieſem durch Waſſeraufnahme die Säure zurückerhalten:

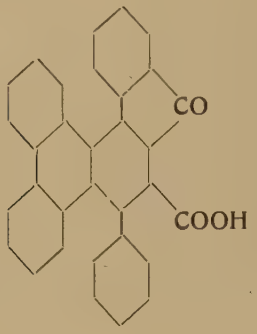


Die Perimidylbenzoëſäure iſt bei der Schmelze kaum zu erhalten, da dabei ſofort 2 Molekūle Waſſer abgeſpalten werden, während die oben angeführte zweite Methode ſelbſt nur zu einer einſeitigen Abſpaltung führt.

Die Säure löſt ſich nur ſehr ſchwer in Alkali, auch nach Zuſatz von Alkohol erſt nach längerem Erhitzen.

Nach dieſen Ergebniſſen wurde verſucht, denſelben Umſatz in der Reihe des Endocarbonyl-diphenyl-biphenylen-dihydrophtalſäureanhydrids durchzuführen, indem die beiden Komponenten getrennt in Alkohol bzw. Toluol gelöſt wurden. Es gelang aber nicht, das entſprechende Perinon oder die Perimidylbenzoëſäure zu faſſen.

Phenyl-o,o'-biphenylen-fluorenon-carbon-säure.



Zur Darstellung dieser Verbindung löst man das Diphenylbiphenylen-phtalsäureanhydrid in Benzol, gibt zur Lösung 6 Mol $AlCl_3$ und erhitzt noch 20 Minuten unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Dabei nimmt die Lösung eine violett-rote Farbe an. Man gießt in Wasser, vertreibt das Benzol durch Wasserdampfdestillation, filtriert und kocht den orangeroten Rückstand — die violette Färbung verschwindet bei der Destillation — zur Entfernung von $Al(OH)_3$ mit verd. HCl aus. Nach gründlichem Waschen mit heißem Wasser wird getrocknet und in Benzol aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich gut ausgebildete orangerote Rhomboeder vom Smp. 312° ab.

Mit conc. Schwefelsäure tritt eine Violettfärbung ein, die sehr bald in Weinrot übergeht.

Das Produkt löst sich in heißem Alkohol mit orange-gelber Farbe.

Ausbeute: 70%.

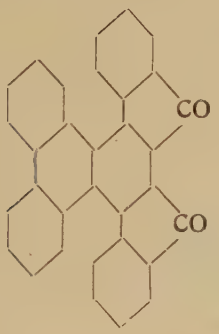
Analyse:

0,097 g Subst.:	0,304 g CO_2,	0,0368 g H_2O
Gef.:	85,47 % C	4,25 % H
Ber.: $C_{32}H_{18}O_3$	85,31 „	4,03 „

Ein Versuch mit nur 3 Mol. $AlCl_3$ gab zunächst eine rotbraune Lösung, die bei der Wasserdampfdestillation wesentlich heller wurde

und ſchließlich zu einem gelben Rückſtand führte. Dieſer wurde, wie oben angegeben, gereinigt und aus Benzol umkriſtalliſiert, worauf er den Smp. 349° zeigte. Eine Miſchſchmelzpunktsprobe mit Diphenyl-biphenylen-phtalſäureanhydrid zeigte keine Depreſſion; es hatte alſo keine Veränderung ſtattgefunden. Die vorübergehende Braunfärbung muß auf eine Anlagerung von $AlCl_3$ an das Anhydrid zurückgeführt werden.

Darſtellung des o,o'-Biphenylen-difluorenons.



1) Analog zur Darſtellung der Fluorenoncarbonſäure wurde hier das Diphenyl-biphenylen-phtalſäureanhydrid mit 12 Mol. $AlCl_3$ in Benzol erhitzt. Nach 1-ſtündigem Sieden ſchied ſich ein rotbraunes Produkt ab, das mit Waſſer ſofort eine orangerote bis gelbe Farbe annahm. Daraufhin wurde ein zweiter Teil des rotbraunen Körpers ohne vorherige Zugabe von Waſſer ſofort filtriert, doch trat auch hier, ſcheinbar durch die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit, ſehr bald die Farbaufhellung ein. In beiden Fällen lag ein Gemiſch eines roten und eines gelben Stoffes, letzterer als Hauptmenge, vor. Nach mechaniſcher Trennung (Ausleſen unter der Lupe) konnten mit einiger Sicherheit die Schmelzpunkte beſtimmt werden, die für den roten Körper bei 312 und für den gelben bei 349° gefunden wurden. Es hatte ſich alſo, wahrſcheinlich über eine Anlagerungsverbindung von $AlCl_3$ an

Diphenyl-biphenylen-phtalſäureanhydrid, dieſes unter der Einwirkung von Waſſer wieder zurückgebildet; daneben blieb eine geringe Menge der Fluorenoncarbonſäure, während Difluorenon überhaupt nicht entſtanden war.

2) In einem zweiten Verſuch wurde in eine Schmelze von 2 g $AlCl_3$ + 2 g NaCl 2 g Diphenyl-biphenylen-phtalſäureanhydrid in kleinen Portionen eingetragen, bis ſchließlich eine ſchwarzbraune feſte Maſſe vorlag, die nach dem Pulveriſieren mit HCl ausgekocht und anſchließend gut mit Waſſer gewaſchen wurde. Das nun braun gefärbte Produkt erwies ſich als ſehr ſchwer löslich. Es konnte in viel Chlorbenzol aufgenommen werden; nach ſtarkem Einengen fiel ein tiefroter Körper aus von Smp. 321°.

Die Ausbeute iſt ſehr ſchlecht; aus 2 g Anhydrid wurden 0,6 g des tiefroten Produktes erhalten, das ſich aber als noch nicht rein erwies.

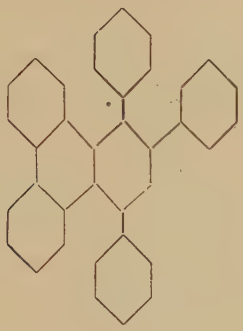
Verſuch zur Darſtellung des 1,4-Diphenyl-5,6-(o,o'-biphenylen)-benzols

aus Phencyclon und Acetylen

1) Durch Einleiten von Acetylen in eine Schmelz von Phencyclon erhielten wir ein braunes Produkt, aus dem kein einheitlicher Körper iſoliert werden konnte. Reinigungsverſuche mit Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Acetanhydrid u. a. lieferten entweder das braune Rohprodukt in kaum veränderter Form, oder braune Schmieren. Es muß angenommen werden, daß das Keton bei dieſer Temperatur zerſetzt wird, bevor das Acetylen zur Einwirkung kommt.

2) Nach 2-tägigem Einleiten von Acetylen in eine Löſung von Phencyclon in Chlorbenzol waren neben viel Keton Spuren eines faſt farbloſen Körpers zu erkennen, die allerdings nicht rein erhalten werden konnten. Weitere Verſuche konnten aus zeitlichen Gründen nicht durchgeführt werden, doch iſt anzunehmen, daß ein höher ſiedendes Löſungsmittel und hinreichende Einwirkungsdauer hier zum Ziele führen.

1,2,4-Triphenyl-5,6-biphenylen-benzol
durch Addition von Phenylacetylen [1]) an Phencyclon.



3 g Phencyclon werden mit 2 g Phenylacetylen in einem Kölbchen mit Steigrohr im Ölbad erhitzt. Bei 100° beginnt die Reaktion, kenntlich an einer ſtarken CO-Entwicklung, die auch nach dem Herausnehmen aus dem Ölbad ohne weitere Wärmezufuhr bis zur Beendigung des Umſatzes anhält. Aus der entſtandenen gelb-roten Löſung ſcheiden ſich beim Erkalten Kriſtalle ab, die durch noch anhaftendes Phenylacetylen ſchwach gelb gefärbt ſind. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt zwiſchen 245 und 248°. — Zur Reinigung wurde im vorliegenden Falle einmal aus Chlorbenzol und daraufhin zweimal aus Acetanhydrid umkriſtalliſiert. Wir erhielten ſo ein farbloſes Produkt in langen Nadeln, die bei 250° ohne Zerſetzung ſchmelzen.

Der Körper iſt in conc. H_2SO_4 unlöslich; erſt beim Erhitzen tritt rote Färbung ein.

Ausbeute: 2,7 g.

Analyſe:

0,1079 g Subſt.:	0,3743 g CO_2,	0,0511 g H_2O
Gef.:	94,61% C,	5,30% H
Ber.: $C_{36}H_{24}$	94,70% C.	5,30% H.

---

[1]) J. C. Hessler, Journ. Am. Soc. *44*, 425 (1922).

Verſuch zur Darſtellung des 1,4-Endocarbonyl-1,2,4-triphenyl-5,6-biphenylen-benzols.

Wir verſuchten zunächſt, dieſen Körper durch Erhitzen von 2 g Phencyclon und 2 g Phenylacetylen in 25 ccm Benzol zu erhalten. Nach ca. 1-ſtündigem Sieden lag eine klare, gelbe Löſung vor, die auf die Hälfte eingeengt wurde. Beim Erkalten ſchied ſich ein gelbes Produkt ab, bis ſchließlich ein dicker Brei entſtanden war, der mit Methanol verrührt wurde. Nach einigem Stehen wurde filtriert und gut mit CH_3OH gewaſchen. Das nun faſt farbloſe Rohprodukt zeigte bereits den Smp. 247°; eine Gasentwicklung war beim Schmelzen nicht zu beobachten. Verſchiedene Proben, aus Chlorbenzol oder Benzol umkriſtalliſiert, ſchmolzen bei 250° und zeigten mit dem vorher erwähnten Produkt (250) keine Schmelzpunktdepreſſion. Es war alſo Triphenyl-biphenylenbenzol entſtanden.

Ausbeute: 2,25 g = 94%.

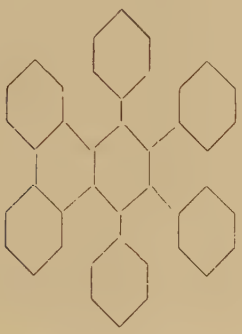
Hinſichtlich der Ausbeute und der Reinheit des Endproduktes iſt dieſe Methode der vorher beſchriebenen vorzuziehen.

Anſchließend wurde verſucht, die Endocarbonylverbindung durch Schütteln der beiden Komponenten bei Zimmertemperatur darzuſtellen. Nach 10 Stunden war die Umſetzung beendet. Auch hier wurde nach dem Reinigen aus Benzol der bei 250° ſchmelzende Körper erhalten.

Schließlich zeigte ſich, daß das Phencyclon mit Phenylacetylen bei ruhigem Stehen in Zimmertemperatur (innerhalb von 3 Tagen) unter Bildung des bekannten Produktes 250 reagiert.

Die geſuchte Endocarbonylverbindung ſcheint alſo nicht darſtellbar zu ſein, da ſich auch bei den mildeſten Bedingungen das carbonylfreie Triphenyl-biphenylen-benzol bildet.

1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6-(o,o'-biphenylen)-benzol [1])
durch Addition von Tolan an Phencyclon.



Man erhitzt Phencyclon mit Tolan im Verhältnis 1:1 im Ölbad auf 180° und hält diese Temperatur, bis die Gasentwicklung (CO) beendet ist. — Im Salzbad ist dies bei 230° nach 5 Minuten der Fall. — Die anfänglich grüne Schmelze färbt sich dabei allmählich rot. Der erhaltene rote Sirup wird in wenig heißem Benzol aufgenommen. Beim Erkalten scheidet sich hier oft eine geringe Menge eines schwach gelb gefärbten Produktes ab, das nach seinem Smp. von 310—312° und seinem Verhalten (Oxydierbarkeit zum Phencyclon, in Pyridin durch Na-Alkoholat Orangefärbung) als Dihydrophencyclon (Smp. 314) angesprochen wurde. Man filtriert und versetzt das Filtrat vorsichtig mit Methylalkohol, wodurch ein fast farbloses Produkt abgeschieden wird, das zwischen 285 und 290° schmilzt. Nach zweimaligem Umfällen aus Benzol-Methanol liegt der Smp. konstant bei 292—293°. Beim Schmelzen tritt keine Zersetzung ein.

Die Kristallnadeln zeigen mit conc. H_2SO_4 keine Halochromie.

Das Ausfällen mit Methylalkohol muß vorsichtig geschehen, da man sonst sehr leicht Schmieren erhält.

---

[1]) E. Söderbäck, A. *443*, 161 (1925).

Analyſe:

4,928 mg Subſt.: 17,035 mg CO_2, 2,450 mg H_2O
Gef.: 94,30% C 5,56% H
Ber.: $C_{42}H_{28}$ 94,70% C 5,30% H.

Molekulargewichtsbeſtimmung des Tetraphenyl-biphenylen-benzols durch Schmelzpunktsdepreſſion in Kampher (Raſt):

C = Menge Kampfer = 0,2458 g
c = Menge Subſtanz = 0,0211 g
d = Depreſſion = 1) 6,6° 2) 6,2°

$$M = \frac{40 \cdot c \cdot 1000}{C \cdot d.}$$

= 1) 520
= 2) 553 Ber.: 532.

Um die Frage nach der Konſtitution des Tetraphenyl-biphenylen-benzols zu klären, wurde eine Nitrierung dieſes Produktes verſucht, um dann die NO_2-Gruppen zu beſtimmen. Bei verſchiedenen Verſuchen, bei denen das Tetraphenyl-biphenylen-benzol in rauchende HNO_3 eingetragen wurde, konnte weder in der Hitze noch bei 0° ein reines Produkt erhalten werden.

Verſuch zur Darſtellung von 1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6-biphenylenbenzol aus Tetraphenyl-cyclopentadienon und Phenanthren.

Die Bildung des Tetraphenyl-biphenylen-benzols aus Diphenyl-biphenylen-cyclopentadienon (Phencyclon) + Tolan ließ den Gedanken aufkommen, dieſes aus Tetraphenyl-cyclopentadienon (Tetracyclon) + Phenanthren aufzubauen.

a) 2 g Tetracyclon wurden mit 2 g Phenanthren im Salzbad erhitzt. Bei 210° begann das Schmelzen zu einer violett-roten Maſſe, die ſich auch beim Weitererhitzen bis auf 300° nicht mehr veränderte. Auch eine Gasentwicklung war nicht zu beobachten! Nach dem Erkalten wurde die nun feſte Maſſe pulveriſiert, in

heißem Benzol aufgenommen und die Lösung stark eingeengt. Es schied sich zunächst ein dunkelrotes Produkt ab, später ein Gemisch, schließlich ein farbloser Körper. Es war der Reihe nach Tetracyclon, Tetracyclon + Phenanthren und Phenanthren.

Ein Versuch mit 3 g Keton und 10 g Phenanthren führte zu dem gleichen Resultat.

b) Nun wurden 5 g des roten Ketons mit 7,5 g Phenanthren — das entspricht einem Mol-Verhältnis 1 : 3 — im geschlossenen Rohr im Bombenofen 6 Stunden lang auf 280—300° gehalten. Beim Öffnen des Rohres war kein Überdruck zu bemerken! Die erhaltene rote Masse wurde in Benzol aufgenommen, die Lösung wieder eingeengt und erkalten gelassen. Auch hier schied sich zunächst Tetracyclon ab, dann in der Hauptmenge das Gemisch Keton-Phenanthren und zuletzt noch geringe Mengen reinen Phenanthrens. Das Keton-Phenanthren-Gemisch ließ sich mittels Methylalkohols trennen, da sich das Phenanthren in diesem Lösungsmittel leichter löst und aus ihm in Form schwach gelber Blättchen zurückgewonnen werden kann.

c) Ausgehend von der Überlegung, daß dehydrierende Mittel hier katalytisch wirken könnten, wurden 5 g Tetracyclon mit 2,5 g Phenanthren in 20 ccm Nitrobenzol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 5 Stunden war eine schwache Änderung der Farbe zu erkennen. Diese Farbänderung ist nur ganz gering von dem violett-rot des Ketons zu einem violettstichigen braunrot. Nach weiteren 5 Stunden, während deren der Farbumschlag kaum stärker geworden war, wurde heiß filtriert und erkalten gelassen. Sollten beim Filtrieren Spuren eines Rückstandes auftreten, so kann es sich nur um ungelöste bzw. nicht umgesetzte Ausgangsstoffe handeln. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten 0,9 g eines gelben, teilweise kristallinen Produktes ab. Das Filtrat lieferte nach dem Einengen auf die Hälfte und nach Zusatz von CH_3OH noch knapp 1 g eines braunen, amorphen Körpers. Diese geringe Ausbeute konnte durch weiteres Einengen nicht erhöht werden, da sich sehr rasch braune Schmieren zeigten. Die beiden Ausbeuten wurden vereinigt, in Benzol aufgenommen und diese Lösung mit wenigen Tropfen Ligroin versetzt.

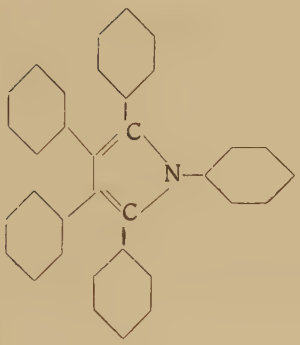
Nach längerem Stehen schied sich ein kristallines Produkt ab, dessen Smp. nach nochmaligem Umfällen konstant bei 283—284° lag. Der Körper gibt mit conc. Schwefelsäure eine Gelbfärbung, die nach einigem Stehen tiefer wird und schließlich eine grüne Fluoreszenz zeigt.

Das erhaltene Produkt unterscheidet sich also von dem erwarteten im Schmelzpunkt und in der Halochromie; der Mischsmp. liegt bei 250—60.

Durch Versuche mit Phencyclon, die gleichzeitig mit dem oben angeführten gemacht wurden, erkannten wir, daß die Ketone mit Nitrobenzol in Reaktion treten. Das Phencyclon, lieferte nämlich bei den Ansätzen mit Phenanthren und Stilben in Nitrobenzol dasselbe Endprodukt, d. h. es reagierte mit dem Lösungsmittel. — Auf diese Versuche mit dem grünen Keton wird an anderer Stelle eingegangen.

Zur Kontrolle wurden 6 g Tetracyclon in 20 ccm Nitrobenzol erhitzt, nach 5-stündigem Sieden abfiltriert, auf die Hälfte eingeengt und erkalten gelassen. Es schied sich dabei zunächst nur eine ganz geringe Menge eines kristallinen Produktes ab, die durch vorsichtiges Zugeben von Methanol erhöht werden konnte. Nach dem Umfällen aus Benzol-Ligroin lag der Smp. auch hier bei 283—284°. — Es handelt sich also in beiden Fällen um ein Reaktionsprodukt des Tetracyclons mit Nitrobenzol!

Dabei besteht die Möglichkeit, daß die Carbonylgruppe nicht als CO, sondern als CO_2 herausgespalten wird. — Ein daraufhin im Stickstoffstrom vorgenommener Versuch zeigte die Richtigkeit dieser Annahme, indem in einer Barytwasser-Vorlage $BaCO_3$ ausgefällt wurde. Das Reaktionsprodukt konnte schließlich als Pentaphenylpyrrol angesprochen werden.



Analyſe:

5,284 mg Subſt.: 17,730 mg CO_2, 2,720 mg H_2O
2,848 mg „ 0,088 cm^3 N (757/21)
Gef. 91,51% C 5,72% H_2, 3,54% N
Ber.: $C_{34}H_{25}N$: 91,27% C 5,59% H_2, 3,14% N

Dehydrierung von Tetraphenyl-o,o'-biphenylen-benzol mit $AlCl_3$.

3 g des Tetraphenylbiphenylenbenzols werden in der nötigen Menge Benzol gelöſt und in die Löſung dann 2,5 g $AlCl_3$ (Molverh. 1:5) in kleinen Mengen eingetragen. Nach wenigen Minuten trat eine Violettfärbung ein, die bald in blau überging, während ſich gleichzeitig an der Wandung des Gefäſſes ein dunkelbraun gefärbtes Produkt abſchied. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung wurde in Waſſer gegoſſen, das Benzol mit Waſſerdampf abgeblaſen und die verbleibende braune Subſtanz zunächſt mit HCl und dann mit Waſſer ausgekocht. Nach gründlichem Waſchen mit heißem Waſſer und gutem Trocknen wurde das braune Pulver in Nitrobenzol aufgenommen. Durch Toluol oder Äther ließ ſich ein brauner, flockiger Körper ausfällen, der auch aus Nitrobenzol direkt erhalten werden konnte, allerdings in weniger reiner Form.

Weitere Reinigungsverſuche mit Nitrobenzol, mit Toluol, Chlorbenzol u. a. waren ohne merklichen Erfolg; außerdem löſt ſich

das Produkt ſehr ſchwer und läßt ſich in nur geringer Ausbeute wieder ausfällen, da bei ſtarkem Einengen Verharzung eintritt. Schließlich gelang es, durch Sublimation im Vakuum (1—2 mm Hg) eine geringe Menge goldgelber bis orangeroter Nadeln zu erhalten, die aber immer noch durch eine dunkelbraune amorphe Subſtanz verunreinigt waren, ſodaß von einer Analyſe abgeſehen wurde.

Die gelben Nadeln waren bei 450° noch nicht geſchmolzen und zeigten in conc. Schwefelſäure keine Halochromie.

Verſuch zur Darſtellung von Endocarbonyl-tetraphenyl-biphenylen-benzol.

1) Durch Erhitzen von 3 g Phencyclon mit 2 g Tolan in Benzol war nach 20-ſtündigem Sieden noch keine Reaktion eingetreten, und beim Erkalten ſchieden ſich die beiden Ausgangskomponenten ab.

2) 3 g Phencyclon wurden mit 5 g Tolan in Toluol erhitzt. Nach 12 Stunden war eine geringe Farbänderung zu erkennen, die auch bei weiterem Erhitzen nicht ſtärker wurde. Nach 20 Stunden wurde erkalten gelaſſen, wobei ſich ein gelbes Produkt abſetzte, das durch geringe Mengen nicht umgeſetzten Phencyclons verunreinigt war. Nach mehrmaligem Aufnehmen in Toluol lag ſchließlich ein nahezu farbloſes Produkt vor, das bei 203° ſchmolz.

Mit H_2SO_4 tritt Rotfärbung ein; beim Verdünnen mit Waſſer ſcheiden ſich ſchwach gelbe Flocken ab.

Analyſe:

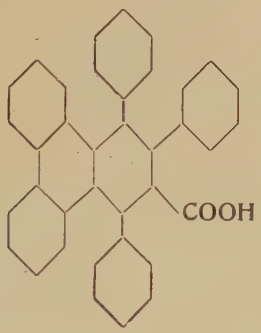
5,158 mg Subſt.:	16,420 mg CO_2,	2,25 mg H_2O
Gef.:	86,82% C	4,88% H
Ber.: $C_{43}H_{28}C$:	92,11% C	5,04% H

Nach den gefundenen Werten ſcheint es ſich um eine ſauerſtoffreichere Verbindung zu handeln. Die rote Halochromie entſpricht ebenfalls nicht der erwarteten Endocarbonylverbindung, die doch, wie z. B. die auf S. 65 beſchriebene Endocarbonyl-tri-

phenyl-biphenylen-benzoëſäure, auch die dem Phencyclon eigene tiefgrüne Färbung zeigen müßte.

3) Ein Additionsverſuch in Chlorbenzol führte nach 30-ſtündigem Sieden zu dem ſchon durch Schmelzen dargeſtellten Tetraphenyl-biphenylen-benzol vom Smp. 293°.

2,3,6-Triphenyl-4,5-(o,o'-biphenylen)-benzoëſäure
durch Schmelze von Phencyclon mit Phenylpropiolſäure.



Man erhitzt Phencyclon mit der gleichen Menge Phenylpropiolſäure unter Einleiten von CO_2 im Ölbad, ohne 190° zu überſchreiten, da bei dieſer Temperatur eine Zerſetzung der Phenylpropiolſäure unter Bildung von Phenylacetylen und CO_2 erfolgt. Am beſten wird bei 150—170° gearbeitet und die Schmelze nach Beendigung der CO-Entwicklung ſofort aus dem Bad genommen, da die oben angeführte Spaltung bei längerem Erhitzen auch ſchon bei tieferen Temperaturen eintritt. Bleibt man unterhalb 150°, ſo erhält man ein Gemiſch der geſuchten Säure mit ihrem Endocarbonylprodukt, das ſich in dieſem Falle, wie ſpäter noch gezeigt wird, ſehr leicht bildet.

Nach Beendigung der ziemlich heftigen Gasentwicklung läßt man alſo die Schmelze möglichſt raſch erkalten, pulveriſiert die braune glaſige Maſſe und zieht zur Entfernung nicht umgeſetzter Phenylpropiolſäure mit Alkohol oder Äther aus. Das Rohpro-

dukt wird dann in Benzol aufgenommen, die Löſung eingeengt und langſam erkalten laſſen. Es ſcheidet ſich ein ſchwach gelb gefärbtes Produkt ab, das bei 308° ſchmilzt. Nach nochmaligem Umkriſtalliſieren aus Benzol ſchmelzen die nun farbloſen Nadeln zwiſchen 314 und 316°. Beim Schmelzen findet keine CO_2-Abſpaltung ſtatt, wodurch Triphenyl-biphenylen-benzol erhalten würde, ſondern die Säure ſchmilzt ohne Zerſetzung.

Das Produkt zeigt mit conc. Schwefelſäure eine zunächſt ſchwach violett-rote Färbung, die mit der Zeit intenſiver wird und ſchließlich tiefrot erſcheint. Beim Verdünnen mit Waſſer ſcheidet ſich ein farbloſes Produkt ab.

Die Säure löſt ſich in Alkali nach Zuſatz von wenig Alkohol ziemlich leicht und läßt ſich mit Säuren wieder ausfällen:

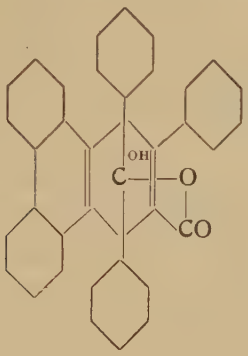
Analyſe:

I. 5,134 mg Subſt.: 16,695 mg CO_2, 2,390 mg H_2O
Gef.: 88,69% C 5,21% H

II. 5,038 mg Subſt.: 16,180 mg CO_2, 2,180 mg H_2O
Gef.: 87,59% C 4,84% H
Ber.: $C_{37}H_{24}O_2$: 88,76% C 4,84% H

Der zweite Wert für C iſt zu tief, da noch geringe Mengen des entſprechenden Endocarbonylproduktes darin enthalten waren. Die Analyſe eines bei 140—150° dargeſtellten Produktes lieferte ſogar nur 86,80 % C.

Endocarbonyl-triphenyl-biphenylen-benzoëſäure
durch Addition von Phenylpropiolſäure an Phencyclon.



Im Gegenſatz zu Phenylacetylen und Tolan addiert ſich die Phenylpropiolſäure ohne CO-Entbindung ſehr leicht an das Phencyclon. Die entſtehende Endocarbonylverbindung bildet ſich in 100%iger Ausbeute und erweiſt ſich als recht ſtabil.

Zu ihrer Darſtellung wurden 5 g Phencyclon mit 5 g Phenylpropiolſäure in 30 ccm Benzol unter Rückfluß auf dem Waſſerbad erhitzt. Nach 5 Stunden war eine deutliche Farbaufhellung zu erkennen, außerdem hatte ſich an der Wandung des Gefäßes eine geringe Menge eines ſchwach grün gefärbten Produktes abgeſchieden. Nach weiteren 3 Stunden wurde erkalten laſſen, filtriert und zur Entfernung der überſchüſſigen Phenylpropiolſäure mit wenig Alkohol und anſchließend mit Benzol umkriſtalliſiert. Die völlige Reinigung wurde durch Umkriſtalliſation aus Aceton durchgeführt.

Das reine, farbloſe Produkt ſchmilzt unter ſtarker Gasentwicklung bei 206—208°.

Mit H_2SO_4 tritt ſofort eine tiefgrüne Färbung ein, analog der des Phencyclons. Gießt man die Löſung in Waſſer, ſo ſcheiden ſich farbloſe Flocken ab, die — ungereinigt — zwiſchen 225 und 230° ſchmelzen. Es dürfte ſich dabei um ein ſchon früher (Diſſ. ter Horſt) beſchriebenes Hydrat des Phencyclons handeln.

Analyſe:

5,090 mg Subſt.: 16,050 mg CO_2, 2,100 mg H_2O
86,00% C 4,62% H

Dieſe Werte ſtimmen an ſich auf die Endocarbonyl-triphenyl-biphenylen-benzoëſäure $C_{38}H_{24}O_3$ mit 86,33%C und 4,58%H_2, doch löſt ſich das erhaltene Produkt nicht in Alkalien, auch nicht auf Zuſatz von Alkohol.

Bei weiterer Unterſuchung zeigte ſich, daß ſich der erhaltene Körper unter CO-Abſpaltung in die bei 314° ſchmelzende Triphenylbiphenylen-benzoëſäure überführen läßt, und zwar entweder durch längeres Erhitzen in hochſiedenden Löſungsmitteln, wie o-Dichlorbenzol, oder durch vorſichtiges Schmelzen. Läßt man nämlich die Endocarbonylverbindung langſam durchſchmelzen, ſo tritt neben ſtarker Gasentwicklung — das Gas wurde im Azotometer über 50%iger KOH aufgefangen und als CO erkannt — zunächſt die Grünfärbung ein, die aber bald in braun übergeht, während die Schmelze wieder erſtarrt. Dieſes erſtarrte Produkt zeigt dann nicht mehr die grüne Halochromie, ſondern eine violett-rote und ſchmilzt nach 2-maligem Umkriſtalliſieren aus Benzol ohne Zerſetzung bei 314°.

CO-Beſtimmung:

Subſt: 0,2903 g Gef.: 12,1 cm^3 CO
Ber.: 12,4 cm^3 CO.

Darſtellung eines Körpers aus Phencyclon und Anilin.

Erhitzt man 2 g Phencyclon mit 10 ccm Anilin langſam auf 150°, ſo erhält man eine zunächſt noch grüne, dann raſch hellbraun werdende klare Löſung, aus der ſich beim Erkalten ein ſchwach gelb gefärbtes Produkt abſcheidet, deſſen Ausbeute durch Zuſatz von Methanol erhöht werden kann. Insgeſamt werden 2,5 g des flockigen Rohprodukts erhalten, das zwiſchen 225 und 230° unter Gasentwicklung und Grünfärbung ſchmilzt.

Nimmt man in Benzol, dem einige Tropfen Anilin zugeſetzt ſind auf, ſo ſcheidet ſich beim Erkalten ein farbloſes Produkt in

ſchönen Nadeln vom Smp. 233—234° ab. Beim Schmelzen iſt ſtarke Gasentwicklung zu beobachten, außerdem eine Grünfärbung, die aber bald in Braun übergeht.

Mit conc. Schwefelſäure tritt ſofort Grünfärbung ein.

Analyſe:

0,1564 g Subſt.: 0,5062 g CO_2, 0,0963 g H_2O
0,1968 g Subſt.: 5,7 ccm N_2 ($^{750}/_{22}$)
0,1533 g Subſt.: 4,3 ccm N_2 ($^{752}/_{22}$)
Gef.: 88,27% C, 4,96% H, 3,28% N
3,19% N

Es handelt ſich hier wahrſcheinlich um ein Additionsprodukt von Anilin an Phencyclon mit der Summenformel $C_{35}H_{25}ON$, für welches berechnet werden:

88,38% C, 5,20% H, 2,95% N.

Verſuch der Addition von Monomethylanilin an Phencyclon.

3 g Phencyclon wurden mit 10 ccm friſch deſtilliertem Monomethylanilin zum gelinden Sieden erhitzt. Nach ca. 20 Minuten trat ein Farbumſchlag von Grün nach Dunkelbraun ein, der ſich bei weiterem Erhitzen (10 Minuten) nicht mehr änderte. Beim Erkalten ſchied ſich eine gelbe, flockige Maſſe ab, die filtriert und gut mit Methylalkohol und Äther gewaſchen wurde. Dabei ſchied ſich aus dem Filtrat noch eine kleine Menge des Produktes ab. Nach dem Trocknen wurde ein Teil aus Benzol, ein anderer aus Toluol umkriſtalliſiert. In beiden Fällen konnten bei 310° ſchmelzende, farbloſe Nadeln erhalten werden. Durch nochmaliges Aufnehmen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther ſtieg der Schmelzpunkt auf 313°.

Mit conc. Schwefelſäure tritt erſt beim Erwärmen eine blaue Halochromie ein, die bald in Braun übergeht.

Analyſe:

0,02240 g Subſt.: 0,07469 g CO_2, 0,01144 g H_2O
Gef. 90,94% C 5,57% H

Stickſtoffbeſtimmung: negativ.

Nach dieſen Werten, dem Schmelzpunkt und der Halochromie handelt es ſich um das Dihydrophencyclon $C_{29}H_{20}O$ mit 90,59 % C und 5,25 % H. Dieſe Annahme findet ihre Beſtätigung in der Miſchſchmelzpunktprobe, die keine Depreſſion erkennen läßt.

Verſuch der Addition von Dimethylanilin an Phencyclon.

Ebenſo wie mit Anilin und Monomethylanilin wurde nun ein Umſatz des Ketons mit Dimethylanilin verſucht. Letzteres war zu dieſem Zweck deſtilliert und mittels Acetanhydrid ſorgfältigſt auf die Abweſenheit von Monomethylanilin geprüft worden. Nach 15 Minuten gelinden Siedens ſchlug die Farbe ſehr raſch von Grün nach orangegelb um, worauf das Erhitzen der vollſtändig klaren Löſung abgebrochen wurde. Beim Erkalten ſchied ſich ein ſchwach gelbes flockiges Produkt ab, das abfiltriert und ſo lange mit Äther gewaſchen wurde, bis der Amingeruch und die gelbe Farbe verſchwunden waren. Nach dem Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur ſchmolz das Rohprodukt zwiſchen 285 und 300°; mit H_2SO_4 zeigte es erſt beim Erhitzen eine blaugrüne Färbung, die raſch in Braun überging.

Zur Reinigung wurde in viel friſch deſtilliertem Toluol aufgenommen, die Löſung etwas eingeengt und erkalten gelaſſen. Die abgeſchiedenen farbloſen Nadeln ſchmolzen zwiſchen 308 und 310° unter vorherigem Braunwerden und gaben erſt beim Erwärmen blaugrüne Halochromie. Der Miſchſmp. mit Dihydrophencyclon zeigte keine Depreſſion.

Aus der Mutterlauge ſchied ſich, ſcheinbar infolge des beim Waſchen zugeſetzten Äthers, nach 2-tägigem Stehen ein gelber Körper ab, der ebenfalls mit Äther gewaſchen und bei Zimmertemperatur getrocknet wurde. Im Gegenſatz zu dem obigen Produkt behielt dieſes beim Waſchen ſeine gelbe Farbe, zeigte mit Schwefelſäure ſchon in der Kälte eine ſchwache Grünfärbung und ſchmolz zwiſchen 220 und 230°. Die Subſtanz wurde in wenig friſch deſtilliertem Toluol von 45—50° aufgenommen, die Löſung von einem geringen Rückſtand — Spuren des oben

beſchriebenen Körpers — abfiltriert und mit der 2—3fachen Menge Petroläther verſetzt. Schon nach kurzer Zeit ſchied ſich ein faſt farbloſes Produkt ab, das ſich oberhalb 225° zerſetzte.

Mit conc. Schwefelſäure tritt eine ſchwache Grünfärbung ein.

Stickſtoff-Beſtimmung:

3,059 mg Subſt.: 0,087 ccm N_2 ($^{753}/_{24,5}$)
Gef.: 2,78% N .

Für die Additionsverbindung aus Phencyclon + Dimethylanilin $C_{37}H_{29}ON$ werden 2,79 % N berechnet.

Verſuch der Addition von p-Chloranilin an Phencyclon.

3 g Phencyclon wurden mit 5 g p-Chloranilin, das als Löſungsmittel diente, in einem Kölbchen unter CO_2-Atmosphäre auf 160—170° erhitzt. Nach ca. 2 Stunden war die Farbe von grün in braun übergegangen. Beim Erkalten ſcheiden ſich gelbe Flocken ab, und ſchließlich lag ein dicker Brei vor, der zur völligen Ausfällung und zur Reinigung mit Methylalkohol verrührt wurde. Letzteres verhindert außerdem ein „Verölen" der braunen Maſſe. Nach dem Filtrieren, gründlichem Waſchen mit Alkohol und Äther wurde das nun gelb gefärbte Produkt in heißem Benzol aufgenommen, die Löſung erkalten gelaſſen und mit wenig Ligroin bzw. Petroläther verſetzt. Nach einigem Stehen fielen farbloſe, ſeidig glänzende Nädelchen aus vom Smp. 313°.

Das Produkt zeigt in der Kälte mit conc. Schwefelſäure keine Halochromie; bei gelindem Erwärmen tritt eine Blaufärbung ein, die bald in Braun übergeht.

CH-Beſtimmung:

4,706 mg Subſt.: 15,565 mg CO_2, 2,170 mg H_2O
Gef.: 90,21% C 5,16% H

Stickſtoff konnte nicht nachgewieſen werden. Eine Miſchprobe mit Dihydrophencyclon, für das 90,59 % C und 5,25 % H berechnet werden, zeigte keine Schmelzpunktdepreſſion.

Ein Additionsverſuch mit m- und o-Chloranilin,

nach dem gleichen Verfahren wie oben durchgeführt, lieferte in beiden Fällen ebenfalls Dihydrophencyclon.

Analyſe mit m-Chloranilin: 90,34 % C, 5,32 % H. Smp. 312°.

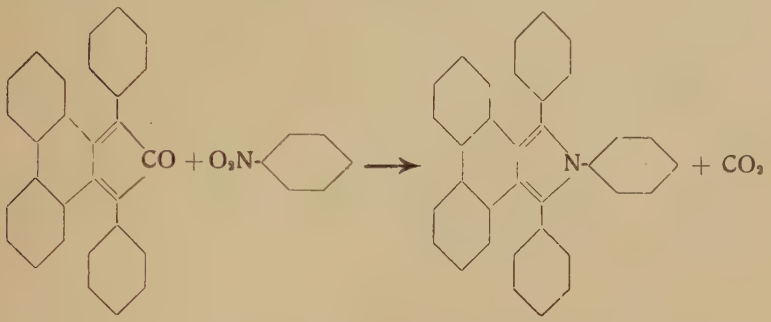
Mit conc. Schwefelſäure tritt beim Erwärmen die oben erwähnte Blaufärbung ein.

Das bei 314° ſchmelzende Dihydrophencyclon wurde ferner erhalten aus:

Phencyclon und	Dauer d. Erh.	Veränderung	Bemerkungen
Phenol	15 Minuten Sieden	Aufhellung	mit CH_3OH gefällt
Phenylſenföl	6 Stunden Sieden	geringe Aufhellung	Fällung mit CH_3OH
Pyridin	15 Min. 150°	Löſung	Beim Erhitzen N_2-Entwicklung
Phenylhydrazin	15 Min. 150°	Löſung	Beim Erhitzen N_2-Entwicklung
Diäthylamin und Triäthylamin	10 Min. i. ſied. Clorbenzol	Aufhellung	mit CH_3OH gef.
Benzylcyanid	30 Min. 200°	Aufhellung	
Benzalanilin	30 Min. 300°	Aufhellung	geringe Ausbeute

1,2,5-Triphenyl-3,4-o,o'-biphenylen-pyrrol.

Bei Verſuchen, Phencyclon mit Phenanthren bzw. Stilben durch Erhitzen in Nitrobenzol zur Reaktion zu bringen, ſtellten wir feſt, daß das Keton mit dem gewählten Löſungsmittel reagiert unter Bildung von Triphenyl-biphenylen-pyrrol:



Aus 5 g Phencyclon und 20 ccm Nitrobenzol erhielten wir nach 5-ſtündigem Sieden, während dem das entweichende Gas über $Ba(OH)_2$-Löſung geleitet und dabei CO_2 erkannt wurde, eine braune Löſung, aus der ſich beim Erkalten ſchön ausgebildete gelbe Nadeln abſchieden, die abfiltriert und mit Äther gewaſchen wurden. Nach Einengen des Filtrates auf die Hälfte und Zugabe von Toluol ließ ſich die Ausbeute an Rohprodukt auf 2,5 g erhöhen; bei weiterem Einengen zeigten ſich jedoch ſehr bald Schmieren, wie die relativ ſchlechte Ausbeute überhaupt auf Verharzung zurückgeführt werden muß. Die Nadeln wurden in heißem Benzol aufgenommen und fielen beim Erkalten farblos und ſeidig aus.

Smp. 352—353°.

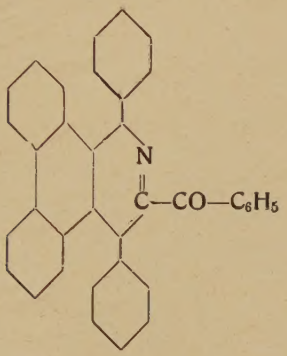
Analyſe:

5,333 mg Subſt.: 17,810 mg CO_2, 2,460 mg H_2O
2,988 mg Subſt.: 0,092 ccm N_2
Gef.: 91,08% C 5,16% H, 3,52% N
Ber.: $C_{34}H_{23}N$: 91,63% C 5,21% H, 3,52% N

Das Produkt zeigt mit conc. Schwefelsäure eine zunächst gelbe Halochromie. Läßt man die Lösung 1—2 Stunden stehen, so ist eine grüne Fluoreszenz zu erkennen, die nach längerem Stehen intensiver wird. Eine angesetzte Probe wurde nach 12-stündigem Stehen, wobei sie tiefgrün geworden war, auf Eis filtriert. Es setzte sich ein gelbes Produkt ab, das nach 2-tägigem Stehen filtriert wurde und dann nach dem Trocknen im Trockenschrank (ca. 100°) eine braune gallertartige Masse gab, die sich in Methylalkohol mit gelb-brauner Farbe löste. Nach hinreichendem Einengen im Vakuum schieden sich hellbraune Flocken ab, die aus Benzol oder Toluol ein gelbes, mikrokristallines Produkt in sehr schlechter Ausbeute lieferten, das sich zwischen 240—250° unter vorausgehender Braunfärbung zersetzt und mit Schwefelsäure eine gelbe Färbung zeigt.

Das Triphenyl-biphenylen-pyrrol kann auch aus Phencyclon und Nitrosobenzol erhalten werden. Erhitzt man die beiden Reaktionspartner in einem Kölbchen mit Steigrohr, so setzt bei 60—70° eine lebhafte CO_2-Entwicklung ein, die ohne weitere Wärmezufuhr weiterverläuft. Die Reaktion setzt sich durch die ganze Masse fort, bis nach wenigen Stunden eine homogene, rotbraune Schmelze gebildet ist. Nachdem sublimiertes Nitrosobenzol aus dem oberen Teil des Reaktionsgefäßes entfernt ist, kocht man die Masse unter Rückfluß mit Benzol auf und filtriert heiß von einem eventuell verbleibenden Rückstand ab. Nach einigem Stehen scheidet sich aus dem Filtrat ein rotbraunes kristallines Produkt ab, das nach Umkristallisieren aus Benzol seine Färbung verliert, bei 352° schmilzt, die gelbe später grün fluoreszierende Halochromie zeigt und mit den aus Phencyclon und Nitrobenzol erhaltenen Nadel keine Schmelzpunktdepression gibt.

2-Benzoyl-3,6-diphenyl-4,5-biphenylen-pyridin
aus Phencyclon + Benzoylcyanid.



Man erhitzt 3 g Phencyclon mit 3 g Benzoylcyanid unter Einleiten von CO_2 im Ölbad. Zwischen 190 und 200° beginnt eine Gasentwicklung, während gleichzeitig die grüne Farbe der Schmelze in Braun übergeht. Ist die Gasentwicklung beendet — ca. 15 Minuten —, so läßt man erkalten, kocht die sirupartige Masse mit Äther aus und löst das verbleibende braune Produkt in heißem Benzol auf. Aus der Lösung lassen sich mit Methylalkohol schwach gefärbte Flocken ausfällen, die, aus Benzol umkristallisiert, farblose dünne Nadeln liefern, die bei 248—250° unter Braunfärbung schmelzen.

Mit conc. H_2SO_4 tritt Rotfärbung ein; gießt man die Lösung in Wasser, so scheiden sich schwachgelbe Flocken ab.

Stickstoff-Bestimmung:

2,680 mg Subst.: 0,072 ccm N_2 ($^{753}/_{25,5}$)
Ber.: $C_{36}H_{23}NO$: 2,89% N
Gef.: 3,05% N

Lebenslauf.

Am 8. Mai 1911 wurde ich, August Schaefer, evangelischer Konfession, als Sohn des Kaufmanns Gustav Schaefer und seiner Ehefrau Else geb. Böhm, zu Offenbach am Main geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule zu Mühlheim a. Main trat ich Ostern 1921 in die Ober-Realschule zu Offenbach ein, die ich im März 1929 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Im Sommersemester 1929 begann ich in Heidelberg mit dem Studium der Chemie, setzte es im Wintersemester 1929/30 in Frankfurt fort und bezog Ostern 1930 die Universität in Bonn. Hier bestand ich im Sommersemester 1932 das erste und Ende Wintersemester 1933/34 das zweite Verbandsexamen für Chemiker.

Unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Dilthey begann ich im April 1934 die vorliegende Arbeit, die im November 1935 beendet wurde.

Die mündliche Prüfung fand am 19. Febr. 1936 statt.